



UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA

FACULTAD DE VETERINARIA

DEPARTAMENTO DE BROMATOLOGÍA

Y TECNOLOGÍA DE LOS ALIMENTOS

TESIS DOCTORAL

**CINÉTICA DE SORCIÓN DE HUMEDAD EN PRODUCTOS
DE MOLINERÍA. OBTENCIÓN ACELERADA DE DATOS Y
CARACTERIZACIÓN MATEMÁTICA**



Julio Antonio Martín Santos

Córdoba, 2015

TITULO: *Cinética de sorción de humedad en productos de molinería. Obtención acelerada de datos y caracterización matemática.*

AUTOR: *Julio Antonio Martín Santos*

© Edita: Servicio de Publicaciones de la Universidad de Córdoba. 2016
Campus de Rabanales
Ctra. Nacional IV, Km. 396 A
14071 Córdoba

www.uco.es/publicaciones
publicaciones@uco.es



UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA

FACULTAD DE VETERINARIA

**DEPARTAMENTO DE BROMATOLOGÍA
Y TECNOLOGÍA DE LOS ALIMENTOS**

TESIS DOCTORAL

**“CINÉTICA DE SORCIÓN DE HUMEDAD EN PRODUCTOS DE
MOLINERÍA. OBTENCIÓN ACELERADA DE DATOS
Y CARACTERIZACIÓN MATEMÁTICA”**

presentada por JULIO ANTONIO MARTÍN SANTOS en satisfacción de los requisitos necesarios para la obtención del grado de DOCTOR EN VETERINARIA.

Los Directores,

Dra. Montserrat Vioque Amor

Dr. Rafael Gómez Díaz

Córdoba, noviembre de 2015



UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA

**DEPARTAMENTO DE BROMATOLOGÍA Y
TECNOLOGÍA DE LOS ALIMENTOS**

Programa de Doctorado

Biociencias y ciencias agroalimentarias

TESIS DOCTORAL

**CINÉTICA DE SORCIÓN DE HUMEDAD EN PRODUCTOS DE
MOLINERÍA. OBTENCIÓN ACELERADA DE DATOS Y
CARACTERIZACIÓN MATEMÁTICA**

Autor:

Julio Antonio Martín Santos

Directores:

Dra. Montserrat Vioque Amor

Dr. Rafael Gómez Díaz



TÍTULO DE LA TESIS: “CINÉTICA DE SORCIÓN DE HUMEDAD EN PRODUCTOS DE MOLINERÍA. OBTENCIÓN ACELERADA DE DATOS Y CARACTERIZACIÓN MATEMÁTICA”

DOCTORANDO/A: JULIO ANTONIO MARTÍN SANTOS

INFORME RAZONADO DEL/DE LOS DIRECTOR/ES DE LA TESIS

(se hará mención a la evolución y desarrollo de la tesis, así como a trabajos y publicaciones derivados de la misma).

El doctorando ha llevado a cabo un amplio trabajo de investigación obteniendo resultados relevantes en el ámbito de la Tecnología de Alimentos y en especial en las propiedades termodinámicas de sorción de humedad que condicionan la estabilidad física, química y microbiológica de sustratos habituales, procedentes de cereales, empleados en la elaboración de un numeroso grupo de alimentos. Ha abordado el cálculo de los parámetros que condicionan estos fenómenos de sorción de humedad, aportando valiosa información sobre la dependencia de la temperatura y de otros parámetros termodinámicos.

La tesis doctoral se ha desarrollado de forma favorable, dando lugar a un trabajo de investigación que ha sido publicado en una revista con índice de impacto a nivel internacional (*International Journal of Food Science and Technology*):

Martín-Santos Julio, Montserrat Vioque & Rafael Gómez (2012). Thermodynamic properties of moisture adsorption of whole wheat flour. Calculation of net isosteric heat. *International Journal of Food Science and Technology*, **47 (7)**: 1487-1495.

Además, algunos de los resultados obtenidos se han expuesto y discutido en congresos científicos nacionales y jornadas de investigación, dando lugar a las siguientes publicaciones:

Comunicaciones orales

- **Martín Santos, J.**, Vioque Amor, M., Gómez Díaz, R. “*Cinética de sorción de humedad en productos de molinería. Caracterización matemática y dependencia de la temperatura*”. I Congreso Científico de Investigadores en Formación. Universidad de Córdoba. 15 y 16 de octubre de 2009. ISBN: 978-84-9927-031-9.

- **Martín Santos, J.**, Vioque M., Cabezas L., Pino, A., Galán E., Fernández-Salguero, J., Gómez R. (2012). *“Isotermas de sorción de humedad. Herramienta para el control de la estabilidad durante el almacenamiento de alimentos”*. En: La investigación en la Facultad de Veterinaria de la Universidad de Córdoba. ISBN: 978-84-615-8742-1. Pág. 183.

Comunicaciones póster

- **Martín Santos, J.**, Vioque Amor, M., Gómez Díaz, R. (2009). *“Isotermas de adsorción de humedad a 10º, 20º y 30º C de una mezcla de trigo según el modelo de G.A.B. Representación gráfica y caracterización matemática”*. V Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología de los Alimentos. 26 a 29 de mayo de 2009. Libro de Comunicaciones. ISBN: 978-84-933078-3-7.
- **Martín Santos, J.**, Vioque Amor, M., Gómez Díaz, R. (2010). *“Isotermas de sorción de humedad como herramienta de gestión de la seguridad alimentaria durante el almacenamiento de la harina de trigo”*. 7ª Reunión de la Sociedad Española de Seguridad Alimentaria (SESAL). Avances en la Seguridad de los Alimentos. Granada, 14 y 15 de octubre de 2010.
- **Martín Santos, J.**, Vioque Amor, M., Gómez Díaz, R. (2011). *“Aplicación de modelos matemáticos en la obtención de isotermas de adsorción de humedad en productos de molinería”*. VI Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología de los Alimentos (VI CyTA). Valencia, 8-10 de junio de 2011. Libro de Comunicaciones. ISBN: 978-84-694-3141-2.
- **Martín Santos, J.**, Vioque Amor, M., Gómez Díaz, R. (2013). *“Implicaciones energéticas de los procesos de sorción de humedad en productos derivados de trigo”*. VII Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología de los Alimentos (VII CyTA). Córdoba, 12 a 14 de junio de 2013. Libro de Comunicaciones. ISBN: 978-84-15105-95-4. p.177.

Por todo ello, se autoriza la presentación de la Tesis Doctoral.

Córdoba, 9 de noviembre de 2015

Firma del/de los director/es


Fdo.: Profa. Dra. Montserrat Vioque Amor


Fdo.: Prof. Dr. Rafael Gómez Díaz

AGRADECIMIENTOS

A mis directores de tesis, Montserrat Vioque y Rafael Gómez, por la oportunidad que me han brindado para desarrollar, entre otros, este trabajo de investigación, permitiéndome crecer como profesional e investigador.

Al Departamento de Bromatología y Tecnología de los Alimentos de la Universidad de Córdoba, por poner a mi disposición todos los medios necesarios para la realización de este trabajo.

A todo el personal docente, técnico y administrativo que en un momento u otro han colaborado en la realización del presente trabajo.

A María. A mis padres. Gracias por la paciencia y el apoyo que me han brindado, especialmente en los momentos más duros. Y a mis hermanos y el resto de mi familia, que siempre han compartido conmigo este proyecto.

DEDICATORIA

A mi familia.

*Quisiera que mi vida
se cayera en la muerte,
como este chorro alto de agua bella
en el agua tendida matinal;
ondulado, brillante, sensual, alegre,
con todo el mundo diluido en él,
en gracia nítida y feliz.*

Agua en el agua, de Juan Ramón Jiménez.

ÍNDICE



ÍNDICE GENERAL

RESUMEN

SUMMARY

1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. El Agua.....	3
1.1.1. La molécula de agua.....	5
1.1.2. Cambios de fase del agua.....	11
1.1.3. Cambios de fase de otros componentes en el alimento	14
1.1.4. Interacciones con otros componentes.....	16
1.1.4.1. Interacción dipolo-ión.....	18
1.1.4.2. Interacción dipolo-dipolo.....	20
1.1.4.3. Interacción agua-sustancias apolares: "Clatratos" o hidratación hidrofóbica.....	21
1.1.4.4. Interacción hidrofóbica.....	22
1.1.4.5. Interacción del agua con sustancias poliméricas.....	23
1.1.4.5.1. Polímeros polares.....	23
1.1.4.5.2. Polímeros apolares.....	25
1.1.4.6. Fisisorción de agua líquida-superficie hidrofóbica.....	25
1.1.5. Algunos conceptos tecnológicos.....	27
1.1.5.1. Humedad Relativa (HR).....	27
1.1.5.2. Humedad Relativa de Equilibrio (HRE).....	28
1.1.5.3. Presión de Vapor Relativa (PVR).....	29
1.1.6. Actividad del agua (a_w).....	30
1.1.6.1. Factores que afectan a la a_w	32
1.1.6.2. Métodos de medida de la a_w	35
1.1.6.3. Aplicaciones y usos.....	39
1.2. Isotermas de sorción de humedad (ISH).....	43
1.2.1. Histéresis.....	47
1.2.2. Tipos de isotermas de sorción de humedad (ISH).....	51
1.2.3. Calor isostérico.....	53
1.2.4. Dependencia de la temperatura de las ISH.....	56
1.2.5. Modelos matemáticos para ISH en alimentos.....	58
1.2.6. Aplicaciones de las ISH	74
1.3. Cereales.....	75
1.3.1. Generalidades. Importancia de los cereales en la alimentación.....	75
1.3.2. El trigo. Características y composición.....	78

1.3.2.1. Características anatómicas del grano.....	78
1.3.2.2. Composición química.....	83
1.3.2.2.1. Hidratos de carbono.....	84
1.3.2.2.2. Proteínas.....	86
1.3.2.2.3. Enzimas.....	89
1.3.2.2.4. Lípidos.....	90
1.3.2.2.5. Minerales.....	91
1.3.2.2.6. Vitaminas.....	91
1.3.3. Clasificación.....	92
1.3.4. Principales usos del trigo.....	99
1.3.5. Métodos de molturación del trigo.....	104
1.3.5.1. Molturación convencional del trigo.....	104
1.3.5.2. Turbomolienda y clasificación en corriente de aire.....	106
 2. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO.....	 107
2.1. Introducción. Justificación, interés y originalidad del tema elegido.....	109
2.2. Objetivos.....	110
2.3. Grado de innovación previsto.....	110
2.4. Metodología y diseño experimental	111
2.5. Plan de trabajo.....	113
 3. MATERIAL Y MÉTODOS.....	 115
3.1. MATERIAL.....	117
3.1.1. Muestras experimentales de productos de molinería.....	117
3.1.2. Laboratorio de pesadas.....	118
3.1.3. Incubador Hotcold.....	118
3.1.4. Sistema de obtención, captura y almacenamiento de datos.....	119
3.1.5. Soluciones salinas saturadas de aw conocida (sorbatos).....	120
3.1.6. Sorbostatos.....	122
3.1.7. Estufa de desecación a vacío.....	123
3.1.8. Desecadores.....	124
3.1.9. Estufa de precisión con circulación por aire forzado.....	124
3.1.10. Papel sorbente estándar.....	125
3.1.11. Higrómetro de punto de rocío.....	126
3.1.12. Soporte informático.....	126
3.2. MÉTODOS.....	141
3.2.1. Determinación de la humedad.....	141

3.2.2. Determinación de la a_w	141
3.2.2.1. Método simple para determinar la actividad del agua en el rango de crecimiento microbiano.....	141
3.2.2.2. Higrómetro de punto de rocío CX-1 “AquaLab”.....	144
3.2.3. Isotermas de sorción de humedad.....	144
3.2.3.1. Deshidratación de la muestra.....	145
3.2.3.2. Procedimiento isopiéstico-gravimétrico.....	146
3.2.3.3. Modelos matemáticos aplicados.....	148
3.2.3.3.1. Ecuación de Bradley.....	148
3.2.3.3.2. Ecuación de Henderson.....	149
3.2.3.3.3. Ecuación de Oswin.....	150
3.2.3.3.4. Ecuación de Smith.....	150
3.2.3.3.5. Ecuación de Halsey.....	151
3.2.3.3.6. Ecuación de Kuhn.....	153
3.2.3.3.7. Ecuación de Iglesias y Chirife.....	153
3.2.3.3.8. Ecuación de BET.....	154
3.2.3.3.9. Ecuación de GAB.....	155
3.2.3.3.10. Ecuación de Caurie.....	157
3.2.3.4. Evaluación de la bondad de los ajustes practicados.....	162
3.2.4. Dependencia de la temperatura.....	162
3.2.5. Calor isostérico.....	164
3.2.5.1. Ecuación de Clausius-Clapeyron.....	164
3.2.5.2. Método de Caurie.....	165
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	167
4.1. Humedad total y a_w de las muestras.....	169
4.2. Isotermas de sorción de humedad.....	169
4.2.1. Ecuación de Bradley.....	173
4.2.2. Ecuación de Henderson.....	177
4.2.3. Ecuación de Oswin.....	181
4.2.4. Ecuación de Smith.....	185
4.2.5. Ecuación de Halsey.....	189
4.2.6. Ecuación de Kuhn.....	193
4.2.7. Ecuación de Iglesias y Chirife.....	197
4.2.8. Ecuación de BET.....	201
4.2.9. Ecuación de GAB.....	208
4.2.10. Ecuación de Caurie.....	212

4.3. Análisis de las isothermas obtenidas.....	216
4.3.1. Estudio de los parámetros obtenidos.....	218
4.3.2. Calidad de los ajustes y rango de aplicabilidad. Idoneidad de los modelos.....	226
4.3.2.1. Modelo de Bradley.....	231
4.3.2.2. Modelo de Henderson.....	232
4.3.2.3. Modelo de Oswin.....	233
4.3.2.4. Modelo de Smith.....	234
4.3.2.5. Modelo de Halsey.....	236
4.3.2.6. Ecuación de Kuhn.....	238
4.3.2.7. Modelo de Iglesias y Chirife.....	242
4.3.2.8. Modelo de BET.....	244
4.3.2.9. Modelo de GAB.....	246
4.3.2.10. Modelo de Caurie.....	49
4.4. Dependencia de la temperatura.....	252
4.5. Calor isostérico.....	255
4.6. Ejemplos de aplicaciones de las isothermas de sorción de humedad.....	261
5. CONCLUSIONES.....	267
6. BIBLIOGRAFÍA.....	273
7. ANEXO. INDICIOS DE CALIDAD.....	307

Índice de Figuras

Figura 1. Molécula de agua mostrando los radios de Van der Waals en estado de vapor	5
Figura 2. Posible configuración (sp ³) de los orbitales de la molécula de agua en estado de vapor.....	7
Figura 3. Enlaces de hidrógeno entre moléculas de agua en una configuración tetraédrica.....	9
Figura 4. Diferentes fases cristalinas del agua pura.....	12
Figura 5. Diagrama de fases del agua pura.....	13
Figura 6. Representación de la orientación del agua para una superficie hidrofóbica.....	26
Figura 7. Isoterma de sorción de humedad mostrando las tres zonas identificables con los tres comportamientos del agua en el alimento.....	45
Figura 8. Fenómeno de Histéresis de las isotermas de sorción.....	49
Figura 9. Tipos de isotermas de Van der Waals.....	51
Figura 10. Isoterma característica de un producto alimentario salazonado.....	52
Figura 11. Relación entre la PVR y la temperatura para almidón nativo a diferentes contenidos en agua (g H ₂ O/g almidón seco).....	57
Figura 12. Algoritmo que controla el modelo de Moreira.....	73
Figura 13. Estructura del grano de trigo.....	80
Figura 14. Incubador Hotcold – L.....	119
Figura 15. Balanza analítica Mettler AE100 conectada al sistema de adquisición de datos.....	120
Figura 16. Vistas frontal y superior del sorbostato.....	122
Figura 17. Estufa para desecación a vacío.....	123
Figura 18. Desecado.....	124
Figura 19. Estufa de precisión.. ..	125
Figura 20. Higrómetro de punto de rocío CX-1.....	126
Figura 21. Imagen del libro desarrollado para el modelo de Bradley.....	128
Figura 22. Imagen del libro desarrollado para el modelo de Henderson.....	129
Figura 23. Imagen del libro desarrollado para el modelo de Oswin.....	130
Figura 24. Imagen del libro desarrollado para el modelo de Smith.....	131
Figura 25. Imagen del libro desarrollado para el modelo de Halsey.....	132
Figura 26. Imagen del libro desarrollado para el modelo de Kuhn.....	133
Figura 27. Imagen del libro desarrollado para el modelo de Iglesias y Chirife.....	134
Figura 28. Imagen del libro desarrollado para el modelo de BET.....	135
Figura 29. Imagen del libro desarrollado para el modelo de GAB.....	136
Figura 30. Imagen de la sección destinada al cálculo del calor isostérico.....	137
Figura 31. Imagen de la sección destinada a evaluar la dependencia de la temperatura.....	138
Figura 32. Imagen del libro desarrollado para el modelo de Caurie.....	139
Figura 33. Imagen de la sección que calcula el calor isostérico aplicando el modelo de Caurie.....	140
Figura 34. Método simple para determinar la <i>aw</i>	142
Figura 35. Evolución de la ganancia o pérdida de humedad en el tiempo.....	143
Figura 36. Método isopiéstico-gravimétrico.....	147

Figura 37. Isotermas de adsorción de humedad a tres temperaturas de harina integral de trigo obtenidas aplicando la ecuación de Bradley.....	173
Figura 38. Isotermas de adsorción de humedad a tres temperaturas de harina blanca de trigo obtenidas aplicando la ecuación de Bradley.....	174
Figura 39. Isotermas de adsorción de humedad a tres temperaturas de salvado de trigo obtenidas aplicando la ecuación de Bradley.....	175
Figura 40. Isotermas de adsorción de humedad a tres temperaturas de harina integral de trigo obtenidas aplicando la ecuación de Henderson	177
Figura 41. Isotermas de adsorción de humedad a tres temperaturas de harina blanca de trigo obtenidas aplicando la ecuación de Henderson	178
Figura 42. Isotermas de adsorción de humedad a tres temperaturas de salvado de trigo obtenidas aplicando la ecuación de Henderson	179
Figura 43. Isotermas de adsorción de humedad a tres temperaturas de harina integral de trigo obtenidas aplicando la ecuación de Oswin	181
Figura 44. Isotermas de adsorción de humedad a tres temperaturas de harina blanca de trigo obtenidas aplicando la ecuación de Oswin.....	182
Figura 45. Isotermas de adsorción de humedad a tres temperaturas de salvado de trigo obtenidas aplicando la ecuación de Oswin	183
Figura 46. Isotermas de adsorción de humedad a tres temperaturas de harina integral de trigo obtenidas aplicando la ecuación de Smith.....	185
Figura 47. Isotermas de adsorción de humedad a tres temperaturas de harina blanca de trigo obtenidas aplicando la ecuación de Smith.....	186
Figura 48. Isotermas de adsorción de humedad a tres temperaturas de salvado de trigo obtenidas aplicando la ecuación de Smith.....	187
Figura 49. Isotermas de adsorción de humedad a tres temperaturas de harina integral de trigo obtenidas aplicando la ecuación de Halsey.....	189
Figura 50. Isotermas de adsorción de humedad a tres temperaturas de harina blanca de trigo obtenidas aplicando la ecuación de Halsey.....	190
Figura 51. Isotermas de adsorción de humedad a tres temperaturas de salvado de trigo obtenidas aplicando la ecuación de Halsey.....	191
Figura 52. Isotermas de adsorción de humedad a tres temperaturas de harina integral de trigo obtenidas aplicando la ecuación de Kuhn.....	193
Figura 53. Isotermas de adsorción de humedad a tres temperaturas de harina blanca de trigo obtenidas aplicando la ecuación de Kuhn.....	194
Figura 54. Isotermas de adsorción de humedad a tres temperaturas de salvado de trigo obtenidas aplicando la ecuación de Kuhn.....	195
Figura 55. Isotermas de adsorción de humedad a tres temperaturas de harina integral de trigo obtenidas aplicando la ecuación de Iglesias y Chirife.....	197

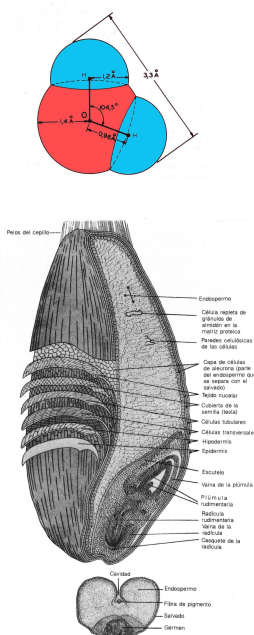
Figura 56. Isotermas de adsorción de humedad a tres temperaturas de harina blanca de trigo obtenidas aplicando la ecuación de Iglesias y Chirife.....	198
Figura 57. Isotermas de adsorción de humedad a tres temperaturas de salvado de trigo obtenidas aplicando la ecuación de Iglesias y Chirife.....	199
Figura 58. “Gráficos de BET” de harina integral de trigo obtenidos a tres temperaturas.....	201
Figura 59. Isotermas de adsorción de humedad a tres temperaturas de harina integral de trigo obtenidas aplicando la ecuación de BET.....	202
Figura 60. “Gráficos de BET” de harina blanca de trigo obtenidos a tres temperaturas.....	203
Figura 61. Isotermas de adsorción de humedad a tres temperaturas de harina blanca de trigo obtenidas aplicando la ecuación de BET.....	204
Figura 62. “Gráficos de BET” de salvado de trigo obtenidos a tres temperaturas.....	205
Figura 63. Isotermas de adsorción de humedad a tres temperaturas de salvado de trigo obtenidas aplicando la ecuación de BET.....	206
Figura 64. Isotermas de adsorción de humedad a tres temperaturas de harina integral de trigo obtenidas aplicando la ecuación de GAB.....	208
Figura 65. Isotermas de adsorción de humedad a tres temperaturas de harina blanca de trigo obtenidas aplicando la ecuación de GAB.....	209
Figura 66. Isotermas de adsorción de humedad a tres temperaturas de salvado de trigo obtenidas aplicando la ecuación de GAB.....	210
Figura 67. Isotermas de adsorción de humedad a tres temperaturas de harina integral de trigo obtenidas aplicando el modelo de Caurie.....	212
Figura 68. Isotermas de adsorción de humedad a tres temperaturas de harina blanca de trigo obtenidas aplicando el modelo de Caurie.....	213
Figura 69. Isotermas de adsorción de humedad a tres temperaturas de salvado de trigo obtenidas aplicando el modelo de Caurie.....	214
Figura 70. Isotermas de adsorción de humedad a 20 °C según el modelo de GAB de las tres muestras experimentales.....	229
Figura 71. Linealización de la ecuación [3.48] a diferentes contenidos de humedad (m) constantes pertenecientes a las muestras experimentales de harina integral de trigo.....	257
Figura 72. Variación del calor isostérico neto (qst) de las muestras de harina integral, en función del contenido en humedad (ecuaciones de Clausius-Clapeyron y de Caurie).....	259
Figura 73. Variación del calor isostérico neto (qst) de las muestras de harina blanca, en función del contenido en humedad (ecuaciones de Clausius-Clapeyron y de Caurie).....	260
Figura 74. Variación del calor isostérico neto (qst) de las muestras de salvado, en función del contenido en humedad (ecuaciones de Clausius-Clapeyron y de Caurie).....	260
Figura 75. Isotermas de harina integral de trigo (modelo GAB), a 20° C y 30° C, mostrando sombreada la zona de riesgo de producción de OTA.....	264

Índice de Tablas

Tabla 1. Propiedades físicas del agua.....	6
Tabla 2. Clasificaciones de tipos de interacciones agua-soluto.....	17
Tabla 3. Potencial para el crecimiento de microorganismos en alimentos a diferentes valores de a_w	40
Tabla 4. Tipos de agua de los alimentos.....	46
Tabla 5. Ecuaciones para ISH en alimentos.....	59
Tabla 6. Composición química de las diferentes partes del grano de trigo.....	85
Tabla 7. Contenido proteico de las diferentes partes del grano.....	88
Tabla 8. Contenido vitamínico del grano de trigo.....	91
Tabla 9. Valores de a_w de las soluciones salinas saturadas de referencia obtenidos mediante el uso del higrómetro de punto de rocío CX-1.....	121
Tabla 10. Datos de ganancia o pérdida de humedad en la determinación de la a_w	143
Tabla 11. Contenidos en humedad y a_w nativas propias de las diferentes muestras analizadas a las tres temperaturas de estudio.....	169
Tabla 12. Valores de humedad de equilibrio de las muestras de harina integral de trigo, harina blanca y salvado correspondientes a las actividades de agua (a_w) propias de los diferentes sorbatos a las tres temperaturas de estudio.....	171
Tabla 13. Coeficientes y parámetros del modelo de Bradley y sus correspondientes estimadores de error (r^2) y de calidad del ajuste practicado (%RMS).....	176
Tabla 14. Coeficientes y parámetros del modelo de Henderson y sus correspondientes estimadores de error (r^2) y de calidad del ajuste practicado (%RMS).....	180
Tabla 15. Coeficientes y parámetros del modelo de Oswin y sus correspondientes estimadores de error (r^2) y de calidad del ajuste practicado (%RMS).....	184
Tabla 16. Coeficientes y parámetros del modelo de Smith y sus correspondientes estimadores de error (r^2) y de calidad del ajuste practicado (%RMS).....	188
Tabla 17. Coeficientes y parámetros del modelo de Halsey y sus correspondientes estimadores de error (r^2) y de calidad del ajuste practicado (%RMS).....	192
Tabla 18. Coeficientes y parámetros del modelo de Kuhn y sus correspondientes estimadores de error (r^2) y de calidad del ajuste practicado (%RMS).....	196
Tabla 19. Coeficientes y parámetros del modelo de Iglesias y Chirife y sus correspondientes estimadores de error (r^2) y de calidad del ajuste practicado (%RMS).....	200
Tabla 20. Coeficientes y parámetros del modelo de BET y sus correspondientes estimadores de error (r^2) y de calidad del ajuste practicado (%RMS).....	207
Tabla 21. Coeficientes y parámetros del modelo de GAB y sus correspondientes estimadores de error (R^2) y de calidad del ajuste practicado (%RMS).....	211
Tabla 22. Coeficientes y parámetros del modelo de Caurie y sus correspondientes estimadores de error (r^2) y de calidad del ajuste practicado (%RMS).....	215
Tabla 23. Calidad de los ajustes (%RMS) y rango de a_w válido de los diferentes modelos matemáticos ensayados para isotermas de sorción de humedad a 20 °C.....	231

Tabla 24. Funciones que relacionan la temperatura (T) con los parámetros del modelo GAB, sus correspondientes estimadores de error (coeficiente de determinación r^2) y magnitud de los factores energéticos (kJ/mol).....	254
Tabla 25. Valores de calor isostérico neto (q_{st} , en kJ/mol) de las tres muestras analizadas, obtenidos aplicando las ecuaciones de Clausius-Clapeyron (C-C) y de Caurie a diferentes contenidos constantes de humedad de equilibrio (m , en g H ₂ O/100 g MS) a las tres temperaturas estudiadas.....	258
Tabla 26. Requisitos para el crecimiento y producción de micotoxinas productores de OTA.....	262

RESUMEN



Año	Nombre	Modelo	Parámetros
1967	Filonenko y Chupin (Popovski y Mitevski, 2005)	$m = \frac{A}{1 - B a_w} + C$	(4.48) A, B, C = constantes
1967	Strohman y Yoerger (Strohman y Yoerger, 1967)	$\ln a_w = -A e^{\beta m} + C e^{D m} m^c$	(4.49) A, B, C, D = constantes
		$\theta = \frac{a_w}{a_w + (1 + a_w)E} + A$	(4.50) a_d = adsorción a_e = desorción
		$\varphi = a_w \theta$	(4.51) $a_{w \max} = a_w$ desde la que se parte en desorción.
1967	Young y Nelson (Young y Nelson, 1967)	$a = -\frac{x a_w}{x - (x-1) a_w} + \frac{x^2}{(x-1)} \ln \left[\frac{x - (x-1) a_w}{x} \right] - (E + 1) \ln(1 - a_w)$	(4.52)
		$m_{d\theta} = A(\theta + \alpha) + \beta \theta a_{w \max}$	(4.53) A, β , E = constantes
		$m_{ad} = A(\theta + \alpha) + \beta \varphi$	(4.54)
1968	Henderson-Thompson (Thompson et al., 1968)	$m = a_w \left[\frac{\ln(1 - a_w)}{-A(T + C)} \right]^{\frac{1}{b}}$	(4.55) A, b, c = constantes
1969	Jovanovic (Jovanovic, 1969)	$m = m_{\max} [1 - e^{(k C_e)}]$	(4.56) m_{\max} = humedad adsorbida en saturación k = cte. adsorción C_e = concentración en equilibrio
1970	Caurie (Caurie, 1970)	$\ln \frac{1}{m} = \ln A - B a_w$	(4.57) A, B = constantes
1970	D'Arcy Watt (D'Arcy y Watt, 1970)	$m = \frac{A B a_w}{1 + A a_w} + F a_w + \frac{C D a_w}{1 - C a_w}$	(4.58) A, B, C, D, F = constantes
1970	Mizrahi (Popovski y Mitevski, 2005)	$a_w = \frac{A + m}{B + m}$	(4.59) A, B = constantes
1971	Chen (Chen, 1971)	$a_w = e^{[k + A \exp(\beta m)]}$	(4.60) k, B, A = constantes

En el presente trabajo de tesis doctoral se analiza la cinética de adsorción de humedad de tres materias primas derivadas del trigo de uso frecuente en la industria panadera: harina integral, harina blanca, y salvado (en su modalidad *hoja*). Se persigue ampliar y actualizar el conocimiento científico existente de estos procesos en este tipo de muestras, que es escaso.

Para ello se ha optado por un método isopiéstico-gravimétrico, el cual emplea como unidad funcional cápsulas herméticas de polipropileno (*sorbestatos*) que permiten que en su interior se produzcan los intercambios de humedad entre las muestras y las sustancias donadoras o aceptoras de moléculas de agua (*sorbatos*), que en este caso son soluciones salinas saturadas de actividad de agua (a_w) conocida. Los sorbestatos se someten a condiciones de temperatura controlada hasta que se equilibra el flujo de moléculas de agua entre las muestras y los sorbatos, momento en el se dice que se ha alcanzado el *equilibrio isopiéstico*. Si se parte de muestras deshidratadas, el flujo de moléculas de agua se dirigirá desde los sorbatos hacia las muestras, y nos encontraremos en dinámicas de *adsorción*. Si por el contrario partimos de muestras con su contenido máximo de humedad, las muestras cederán agua a los sorbatos, en cuyo caso nos encontraremos con dinámicas de *desorción*. Las modificaciones que se producen en el contenido de humedad de las muestras se registran mediante una balanza analítica de precisión. Finalmente se obtienen datos de contenido en humedad de las muestras para una serie de a_w conocidas.

Los resultados se representan en un sistema de coordenadas cartesianas colocando en abscisas la a_w y en ordenadas el contenido de humedad (m). A estas representaciones se les llama *isotermas de sorción de humedad* (ISH). Para obtener información válida y aplicable de forma continua en todo el rango posible (teóricamente, $0 < a_w < 1$) se hace necesario obtener una función matemática que se ajuste correctamente a los datos experimentales. Debido entre otros factores a la enorme complejidad fisicoquímica que poseen los alimentos, cada uno tiene su propio patrón de sorción, y por tanto su ISH propia y característica.

Se ensayaron diez modelos matemáticos para obtener las ISH características de cada una de las tres muestras, y con la finalidad de evaluar el efecto de la temperatura sobre los procesos de sorción se repitieron las experiencias a tres temperaturas habituales en el almacenamiento de los granos de trigo en nuestras latitudes (10 °C, 20

°C y 30 °C). Se inició el trabajo experimental determinando la humedad y la actividad de agua propias de las muestras experimentales, constatándose que se encuentran dentro del grupo de alimentos de baja humedad ($a_w < 0,60$).

Los modelos de Oswin, Smith, BET, GAB, y Caurie aportaron ajustes de gran calidad, y proporcionaron, sobre todo los tres últimos, valiosa información a través de la determinación de los parámetros que los caracterizan: *valor monocapa* (m_o), la *contante energética* (C , modelo de BET), la *constante de Guggenheim* y el *factor de corrección* (G y k , modelo de GAB), y el de Caurie aportó además otros parámetros, como el número de *centros de adsorción* unimolecular en la superficie del alimento (n), el *peso de las moléculas de agua* unidas a esos centros ($C^{1/n}$), y los *límites de adsorción* (a_{m_o} , a_{nm_o} y $a_{m_o^2}$) de cada una de las tres etapas en las que puede dividirse la isoterma. No en vano este último modelo imagina la adsorción como un fenómeno unimolecular, mientras que los anteriores lo conciben como una sucesión de infinitas capas de moléculas de agua superpuestas.

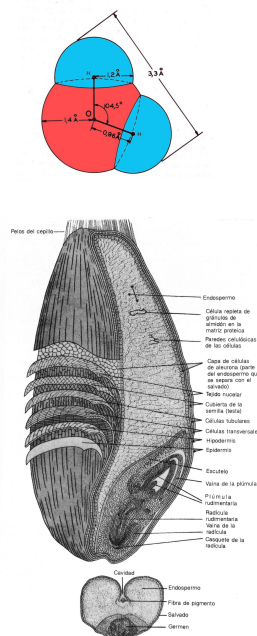
Los modelos de Bradley y de Henderson mostraron buenos ajustes en las muestras con alto contenido en almidón, pero no para el salvado. Algo peores fueron los resultados conseguidos aplicando los modelos de Halsey y Kuhn, que sólo proporcionaron ajustes de calidad aceptable y restringidos a rangos concretos de a_w . Finalmente, el modelo de Iglesias y Chirife ofreció los ajustes de peor calidad de todos los ensayados, no constituyendo una opción válida en este tipo de productos.

Se constató que los procesos de adsorción de humedad se encuentran condicionados por la *temperatura* del ensayo, dependencia fácilmente evidenciable mediante la simple observación de las ISH proporcionadas por cualquier modelo sobre cualquier muestra a las tres temperaturas estudiadas; en todos los casos se vió que el efecto es menos marcado en la región de mayor a_w . El modelo de GAB permitió cuantificar esta dependencia térmica, observándose que la adsorción de humedad en estos productos de molinería obedece cinéticas de tipo Arrhenius.

Finalmente, se calculó el calor isotérico neto (q_{st}) por dos métodos: en primer lugar empleando la ecuación de Clausius-Clapeyron, y en segundo lugar aplicando el protocolo propuesto por Caurie. Ambos procedimientos mostraron que el q_{st} depende fuertemente del contenido de humedad del alimento, proporcionando resultados de magnitudes similares con valores máximos cuando el contenido en humedad es mínimo.

Todos estos resultados nos llevan a considerar las ISH como una herramienta de gran valor para evaluar la estabilidad microbiológica, física y química de materias primas y productos de molinería, estableciendo las condiciones ambientales más adecuadas durante su almacenamiento, y evitando así el posible crecimiento de hongos productores de micotoxinas ($a_w < 0,80$); igualmente resultan muy útiles para el diseño correcto de procesos de desecación de alimentos y evaluar su posterior rehidratación, evitando modificaciones sustanciales en sus características organolépticas que pueden motivar reacciones de rechazo por parte del consumidor.

SUMMARY



Año	Nombre	Modelo	Parámetros
1967	Filonenko y Chupin (Popovski y Mitrevski, 2005)	$m = \frac{A}{1 - B a_w} + C$	(4,48) A,B,C= constantes
1967	Strohman y Yongstet (Strohman y Yongstet, 1967)	$\ln a_w = -A e^{\beta m} + C e^{\beta m} m^C$	(4,49) A, B, C, D = constantes
		$\theta = \frac{a_w}{a_w + (1 + a_w)E} + A$	(4,50) $ad = \text{adsorción}$ $de = \text{desorción}$
		$\varphi = a_w \theta$	(4,51) $a_w^{\text{max}} = a_w^{\text{de}}$ desa de la que se parte en
1967	Young y Nelson (Young y Nelson, 1967)	$a = \frac{\varepsilon a_w}{\varepsilon - (\varepsilon - 1)a_w} + \frac{\varepsilon^2}{(\varepsilon - 1)} \ln \left[\frac{e^{-(\varepsilon - 1)a_w}}{1 - a_w} \right] - (\varepsilon + 1) \ln(1 - a_w)$	(4,52)
		$m_{de} = A(\theta + \alpha) + \beta \theta a_{w \text{ max}}$	(4,53) $A, \beta, E =$ constantes
		$m_{ad} = A(\theta + \alpha) + \beta \varphi$	(4,54)
1968	Henderson- Thompson (Thompson et al., 1968)	$m = a_w \left[\frac{\ln(1 - a_w)}{-A(T + C)} \right]^{\frac{1}{B}}$	(4,55) A, b, c= constantes
1969	Jovanovic (Jovanovic, 1969)	$m = m_{\text{max}} [1 - e^{(kC_e)}]$	(4,56) $m_{\text{max}} =$ humedad adsorbida en saturación $k = \text{cte. adsorción}$ $C_e =$ concentración en el equilibrio
1970	Caurie (Caurie, 1970)	$\ln \frac{1}{m} = \ln A - B a_w$	(4,57) A, B= constantes
1970	D'Arcy Watt (D'Arcy y Watt, 1970)	$m = \frac{ABa_w}{1 + Aa_w} + Fa_w + \frac{CDa_w}{1 - Ca_w}$	(4,58) A, B, C, D, F = constantes
1970	Mizrahi (Popovski y Mitrevski, 2005)	$a_w = \frac{A + m}{B + m}$	(4,59) A, B=constantes
1971	Chen (Chen, 1971)	$a_w = e^{[k + A \exp(\beta m)]}$	(4,60) k, B, A = constantes

This doctoral thesis analyzes the moisture adsorption kinetics of three raw materials derived from wheat that are often used in the baking industry: wheat flour, white flour and bran flakes. It seeks to expand on and update the existing scientific knowledge of these processes in samples of this type, which is scarce.

To this end, we have chosen a isopiestic-gravimetric method using hermetically sealed, polypropylene capsules as a functional unit (*weighing bottles*). The capsules permit the exchange between samples of moisture and donor substances or acceptor water molecules (*sorbates*), which in this case are saturated salt solutions with a known water activity (a_w). The weighing bottles are maintained under controlled temperature conditions until the flow of water molecules between the samples and the sorbates reaches equilibrium; the point at which the *isopiestic balance* is achieved. When dehydrated samples are used, the water molecules flow from the sorbates to the samples, at which point dynamic *adsorption* occurs. In contrast, if samples with a maximum moisture content are used, they will yield water to the sorbates, in which case dynamic *desorption* occurs. Changes in the moisture content of the samples are then recorded using a precision analytical balance and data on the moisture content of the samples are obtained for a series of known a_w .

The results are plotted on a Cartesian coordinate system by marking the a_w on the abscissas and the moisture content (m) on the ordinates. These graphical representations are known as *moisture sorption isotherms* (MSI). To obtain valid and applicable information in a continuous manner over the possible range (theoretically, $0 < a_w < 1$), it is necessary to obtain a mathematical function that fits the experimental data well. Due to the enormous physicochemical complexity of foods, each has its own unique sorption pattern, and thus its own characteristic MSI.

Ten mathematical models were tested to obtain the MSI characteristics of each of the three samples. To assess the effect of temperature on the sorption processes, three experiments were repeated at three temperatures commonly used in our latitudes for storing wheat grains (10°C, 20°C and 30°C). At the beginning of the experiments, the moisture and water activity of the samples were determined, confirming that they were all low-moisture foods ($a_w < 0.60$).

The Oswin, Smith, BET, GAB and Caurie models showed very good fits, particularly the last three. Valuable information was gathered by determining the parameters that characterize each model: *monolayer value* (m_o), *energy constant* (C ,

BET model), the *Guggenheim constant* and the *correction factor* (G and k , GAB model). The Caurie model provided other parameters such as the number of unimolecular *adsorption centers* on the surface of the food (n), the *weight of the water molecules* bound to the adsorption centers ($C^{1/n}$), and the *adsorption limits* (a_{m_0} , a_{nm_0} and $a_{m_0^2}$) of each of the three stages in which the isotherm is divided. Not surprisingly, the Caurie model represents adsorption as a unimolecular phenomenon, whereas the other models represent adsorption as an infinite succession of superimposed layers of water molecules.

The Bradley and Henderson models showed good fits in samples with a high starch content, but not for the bran. Somewhat worse results were obtained using the Halsey and Kuhn models, which only showed acceptable fits for specific ranges of a_w . Finally, the Iglesias-Chirife model provided the worst fits of all those tested and is therefore not a valid option in these products.

Moisture adsorption processes were found to be conditioned by the assay *temperature*, which was easily detectable by simple observation of the MSI of the models on any sample at the three temperatures studied. In all cases, the effect was less notable in the region with highest a_w . The GAB model allowed quantifying temperature dependence, while moisture adsorption in these mill products was observed to be associated with Arrhenius-type kinetics.

Finally, the net isosteric heat (q_{st}) was calculated by two methods. We first used the Clausius-Clapeyron equation and then applied the protocol proposed by Caurie. Both procedures showed that the q_{st} is strongly dependent on the moisture content of food and provide results of similar magnitudes with maximum values when the moisture content is minimal.

These results suggest that MSI are a valuable tool to assess the microbiological, physical and chemical stability of raw materials and mill products, determine the most appropriate environmental conditions during storage, and prevent the possible growth of mycotoxin-producing fungi ($a_w < 0.80$). MSI are also very useful for the proper design of food drying processes and to assess the subsequent rehydration of foods, thereby preventing significant changes in their organoleptic properties that can cause consumers to reject them.

Año	Nombre	Modelo	Parámetros
1967	Flomenko y Chuprin (Popovskiy y Mitrevski, 2005)	$m = \frac{A}{1 - B a_w} + C$	(4.48) A, B, C = constantes
1967	Strolman y Yoergler (Strolman y Yoergler, 1967)	$\ln a_w = -A e^{Bm} + C e^{Dm} m^C$	(4.49) A, B, C, D = constantes
		$\theta = \frac{a_w}{a_w + (1 + a_w)E} + A$	(4.50) $ad =$ adsorción $de =$ desorción
		$\varphi = a_w \theta$	(4.51) $a_{w,max} = a_w$
1967	Young y Nelson (Young y Nelson, 1967)	$\alpha = -\frac{E a_w}{z - (z - 1) a_w} + \frac{z^2}{(z - 1)} \ln \left[\frac{z - (z - 1) a_w}{z} \right] - (E + 1) \ln(1 - a_w)$	(4.52) desde la que se parte en desorción.
		$m_{da} = A(\theta + a) + \beta \theta a_{w,max}$	(4.53) A, β , E = constantes
		$m_{ad} = A(\theta + a) + \beta \varphi$	(4.54)
1968	Henderson-Thompson (Thompson et al., 1968)	$m = a_w \left[\frac{\ln(1 - a_w)}{-A(T + C)} \right]^{\frac{1}{B}}$	(4.55) A, B, C = constantes
			$m_{max} =$ humedad adsorbida en saturación
1969	Jovanovic (Jovanovic, 1969)	$m = m_{max} [1 - e^{(k_c p)}]$	(4.56) k_c = cte. adsorción C_s = concentración en el equilibrio
1970	Caune (Caune, 1970)	$\ln \frac{1}{m} = \ln A - B a_w$	(4.57) A, B = constantes
1970	D'Arcy Watt (D'Arcy y Watt, 1970)	$m = \frac{A B a_w}{1 + A a_w} + F a_w + \frac{C D a_w}{1 - C a_w}$	(4.58) A, B, C, D, F = constantes
1970	Mizrahi (Popovskiy y Mitrevski, 2005)	$a_w = \frac{A + m}{B + m}$	(4.59) A, B = constantes
1971	Chen (Chen, 1971)	$a_w = e^{Bk + A \exp(Bm)}$	(4.60) k, B, A = constantes

1.1. El agua.

Desde la prehistoria, los asentamientos antropológicos se han originado a partir de una fuente de abastecimiento de agua limpia. Posiblemente esta estrecha relación de dependencia existente entre el hombre y este preciado elemento, sumada a las particulares características exhibidas por el mismo, inquietaron a los primeros pensadores. Ya en la antigüedad, uno de los Siete Sabios de la Grecia antigua, Tales de Mileto (624-546 a.C.), astrónomo, matemático y filósofo, afirmó que *“el agua es parte y principio de todas las cosas”*.

El agua está presente de manera habitual en aquello que nos rodea. Numerosos investigadores han señalado su existencia fuera de nuestro planeta, de modo que si buscamos referencias respecto a su existencia sin ni siquiera rebasar los límites de nuestro sistema solar, al menos en su concepción clásica con nueve planetas principales, existen referencias de su existencia en muchos lugares, desde localizaciones tan alejadas como la órbita de Plutón (en Caronte existen indicios de la existencia de agua helada) o en Europa (en el espacio estelar de Júpiter), hasta en la Luna, satélite de nuestro planeta. Habitamos un planeta en el que coexisten simultáneamente los tres estados posibles para este compuesto. Cubierto en su superficie en un setenta por ciento en su forma líquida, podemos encontrarla en el suelo, en el aire que respiramos, en nosotros mismos y, por supuesto, en los alimentos que ingerimos. No cabe duda que esta última circunstancia confiere al agua una enorme importancia en las características físico-químicas de los materiales en los que se encuentra y, por consiguiente, será protagonista en la mayoría de los procesos tecnológicos a los que sometemos los alimentos que diariamente ingerimos.

Esta sustancia está presente en la naturaleza en sus tres posibles estados de agregación de la materia: sólido, líquido y gaseoso. El segundo de ellos es el que posibilita las reacciones químicas y bioquímicas que hacen posible la vida, y también es el medio donde tienen lugar la mayoría de esas reacciones.

Numerosos investigadores han abordado el estudio de esta molécula tan “simple”. Compuesta por tan sólo tres átomos, goza de algunas características físico-químicas sin igual en la naturaleza. Felix Franks inició en 1972 la confección y

edición posterior de un exhaustivo tratado, al que llamó “*Water*”, (Franks, 2000) acerca de esta sustancia, aunando y recopilando los conocimientos científicos del agua en siete gruesos volúmenes; en 1985 emprendió la edición de otros 5 volúmenes adicionales publicados en la serie bajo el título de “*Water Science Reviews*”. Esto aporta una visión aproximada de los conocimientos existentes acerca de una molécula que presenta aún muchos aspectos desconocidos.

Y es esta molécula, a la vez tan simple y compleja, la que como ya se ha señalado con anterioridad constituye el medio en el que necesariamente se producen las reacciones biológicas; de esto se deduce rápidamente que retirando parte del contenido de la misma estas reacciones transcurrirán de manera más dificultosa, o se paralizarán. Así, desde muy antiguo el hombre ha visto que los alimentos con mayor contenido en agua se deterioraban antes que los que eran más secos y duros, por lo que los procesos destinados a retirar parte de agua para conservar muchos alimentos han acompañado a la especie humana prácticamente desde el descubrimiento del fuego, o incluso antes.

Sin embargo, desde muy antiguo se han descrito alimentos con un contenido en humedad considerablemente alto, pero que no resultan fácilmente alterables, de modo que se hizo necesario aportar nuevos conocimientos al respecto. De este modo, se dice que Walter fue el primero en anunciar en el primer cuarto del siglo XX (1924) en *Zeitschrift Botanik* que el crecimiento microbiano (una de las principales causas de alteración de los alimentos) estaba relacionado con la “presión de vapor de agua relativa” (RVP). Más de una década después, el microbiólogo australiano Scott (1936-1938) realizó estudios sobre la RVP y el crecimiento microbiano en músculo de bovino. Pero hubo que esperar a rebasar la mitad del siglo pasado para que Scott (1953) acuñase el término “actividad del agua” (a_w) para referirse al cociente entre la presión de vapor del agua de un sustrato sólido o líquido y la presión de vapor del agua pura (ambas a idéntica temperatura). Ciertamente, este nuevo parámetro resulta mucho más indicativo del agua disponible para el crecimiento microbiano que la cantidad total de H_2O y, por tanto, de la conservabilidad de un alimento en base a los parámetros anteriores.

1.1.1. La molécula de agua.

En la estructura molecular de este compuesto (dihidruro de oxígeno) encontramos únicamente dos elementos químicos: oxígeno e hidrógeno. Ambos elementos por separado juegan papeles muy importantes en la naturaleza, por ejemplo el oxígeno en la respiración aeróbica o el hidrógeno que se transforma en helio en las reacciones de fusión que se producen en el sol proporcionando la energía necesaria para la vida en nuestro planeta. Pero es la combinación molecular de un átomo de oxígeno con dos de hidrógeno (Figura 1) el origen de sus características singulares. No se puede describir un modelo simple para la molécula de agua que explique satisfactoriamente sus propiedades en sus tres posibles fases (Israelachvili, 1992). Estas son excepcionales si las comparamos con otras moléculas de peso molecular y composición atómica similares (Lide, 1994; Franks, 2000; Reid y Fennema, 2010). Sus puntos de ebullición y fusión son elevados, al igual que sus entalpías de transformación de fase (calor latente), exhibe valores irregularmente altos de tensión superficial, mientras que su densidad resulta bastante más baja de lo esperado. Sin embargo, su viscosidad se encuentra dentro de los límites normales. Todo esto, sumado al extraño aumento de su volumen al solidificarse, conforma un compuesto de comportamiento bastante inusual respecto a su estructura molecular (Tabla 1).

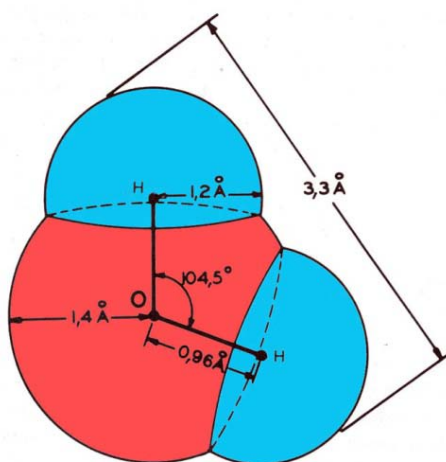


Figura 1. Molécula de agua mostrando los radios de Van der Waals en estado de vapor (adaptado de Damodaran *et al.*, 2010).

Tabla 1. Propiedades físicas del agua.

Propiedad	Valor
Peso molecular	18,0153
Punto de fusión (a 101,3 kPa)	0,00 °C
Punto de ebullición (a 101,3 kPa)	100,00 °C
Temperatura crítica	373,99 °C
Presión crítica	22,064 MPa
Temperatura del punto triple	0,01 °C
Presión del punto triple	611,73 Pa
ΔH_{vap} a 100 °C	40,647 kJ/mol
ΔH_{sub} a 0 °C	50,91 kJ/mol
ΔH_{fus} a 0 °C	6,002 kJ/mol
Densidad (g/cm ³) a 0 °C	0,99984
Presión de vapor (kPa) a 0 °C	0,6113
Capacidad calorífica (J/g/K) a 0 °C	4,2176
Conductividad térmica (W/m/K) a 0 °C	0,561
Difusividad térmica (m ² /s) a 0 °C	1,3 x 10 ⁻⁷
Compresibilidad (Pa ⁻¹) a 0 °C	4,9

Fuente: Lide, D.R. (Ed.) (1993-1994).

Si se profundiza más, hasta llegar a nivel molecular, se encuentran numerosas referencias para la descripción de la molécula de agua como formada por dos átomos de hidrógeno interaccionando con los dos orbitales enlazantes sp^3 del oxígeno, formando dos enlaces covalentes σ con un 40% de carácter iónico, cada uno de los cuáles tiene una energía de disociación de 4,6 kJ/mol (Reid y Fennema, 2010). Se supone que los dos orbitales moleculares localizados permanecen orientados simétricamente alrededor de los ejes orbitales originales, reteniendo por consiguiente una estructura tetraédrica aproximada. En el estado vapor, el ángulo de enlace de una molécula aislada de agua es de 104,5°, valor muy próximo a los 109,5° de un tetraedro perfecto, y los radios de van der Waals para el oxígeno y el hidrógeno son respectivamente de 1,40 y 1,20 Å (Figuras 1 y 2).

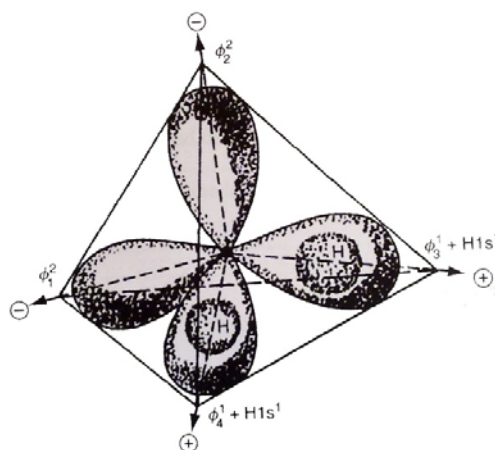


Figura 2. Posible configuración (sp^3) de los orbitales de la molécula de agua en estado de vapor (adaptado de Damodaran *et al.*, 2010).

Por lo tanto, resulta importante resaltar que en el compuesto que familiarmente se identifica como agua, existen diferentes variantes moleculares e isótopos de los dos elementos constitucionales principales (^1H y ^{16}O), de modo que en prácticamente todas las determinaciones realizadas aparecen diferentes cantidades de deuterio, tritio, ^{17}O y ^{18}O , entre otros isótopos. Así, el agua “pura” consiste en una mezcla de más de 33 variantes de HOH, aunque al analizar pormenorizadamente su contribución al todo resultante, hay que decir que su presencia existe en cantidades muy reducidas, por lo que las propiedades están dominadas por las especies HOH (Reid y Fennema, 2010).

Teniendo en cuenta lo anterior, el agua líquida parece desafiar las leyes que normalmente obedecen los fluidos. El estado sólido de este compuesto (hielo) exhibe una estructura cristalina abierta y de baja densidad, con sus fuerzas dirigidas tetraédricamente, y una estructura altamente ordenada que muestra simetría hexagonal. Esto es lo habitual para un compuesto de sus características. Sin embargo, ya se ha comentado anteriormente que su estado líquido exhibe unas propiedades fisicoquímicas particulares, de modo que resulta interesante analizar más detalladamente este compuesto. Así, esta molécula tan simple y compleja a la vez, descubre una distribución asimétrica de carga dentro de la misma, comportándose ésta como un dipolo. Esta distribución de carga es cuantificable, exhibiendo un momento dipolar en el estado vapor de 1,84 D para el agua pura. Este comportamiento electrostático otorga unas características específicas a la molécula, y por ende, al agua propiamente dicha. De este modo, esta asimetría en la distribución de las cargas eléctricas ocasiona fuerzas

atractivas intermoleculares de magnitud considerable, por lo que las moléculas de agua se asocian con firmeza. Asimismo, el grado de unión intermolecular permite deducir que además existe el concurso de fuerzas de diferente naturaleza. Los enlaces de hidrógeno son débiles (entre 2 y 40 kJ/mol) si los comparamos con los covalentes (por ejemplo, el enlace existente entre el átomo de oxígeno y el de hidrógeno tiene una energía de 366 kJ/mol), y tienen longitudes más grandes y variables, de modo que las propiedades del agua líquida exigen un nivel de asociación molecular intermedio, situado entre estos extremos. Y es que las propiedades exhibidas por este compuesto han llevado a diferentes autores a conferirle un nivel de organización molecular superior al de los líquidos. Es más, algunos autores han afirmado que el agua “tiene memoria” (Davenas *et al.*, 1988), apoyando esta afirmación en el hecho de que posee la capacidad de conservar las características de las sustancias con las que ha estado en contacto, aún cuando se alcance un grado de dilución tal que, según el principio físico de Avogadro que determina el número finito de moléculas de un fluido, ya no existan moléculas de esa sustancia. Una década más tarde se publicaron trabajos que apoyaban estas afirmaciones (Belon *et al.*, 1999). El protocolo de elaboración de medicamentos homeopáticos se encuentra íntimamente relacionado con lo anterior, ya que estos fármacos se preparan diluyendo progresivamente una sustancia y sacudiendo repetidas veces la disolución (operaciones denominadas *potenciación* y *dinamización*); la dilución puede llegar a alcanzar tal grado que no quede ni una molécula de la sustancia original. De este modo, a partir de un factor de dilución de 9C (potencia C = dilución 1:100), ya no existe físicamente el producto en el agua que lo diluye.

Todas estas particularidades permiten deducir que el agua líquida posee un nivel de organización que parece desafiar la concepción molecularmente desordenada que se tiene de los fluidos. No es nueva la idea, sostenida por diversos autores (Rontgen, 1882), de que el agua líquida posee cierto nivel de estructura, no lo suficientemente consistente como para proporcionar la rigidez característica de los sólidos, pero mucho más organizada que la del estado gaseoso. En el agua líquida pura podemos encontrar principalmente dos tipos de organización molecular. En primer lugar, las moléculas situadas en la superficie, interfase con la atmósfera, interactúan con otras contiguas lateralmente y hacia el interior del fluido, pero no hacia el exterior, lo que determina la denominada fuerza de *tensión superficial*. Sin embargo, las moléculas que se encuentran

debajo de éstas interactúan con otras semejantes a ellas en todas direcciones, de modo que las fuerzas que sufren estas moléculas se encuentran equilibradas. La magnitud de estas fuerzas permite a las moléculas de agua movilidad rotacional, translacional y vibracional. Por lo tanto, la estructura molecular del agua líquida puede conceptualizarse como una mezcla de moléculas organizadas en tres niveles de asociación: existen especies moleculares unidas entre sí efímeramente, con un tiempo de vida media de 10^{-11} segundos; otras se asocian en una red tridimensional de enlaces múltiples de hidrógeno intermoleculares organizados en una configuración tetraédrica (Figura 3), y por último moléculas libres, no unidas. La proporción de éstas varía en función de la temperatura del sistema. Es importante señalar que todas estas asociaciones se mantienen a corto plazo, interconvirtiéndose rápidamente, pero manteniendo el grado medio de estructura dentro del líquido de forma continua en el tiempo (Reid y Fennema, 2010).

Por todo ello el agua líquida se muestra como un fluido de características especiales, perteneciente al grupo conocido como “líquidos asociados”, cuyos integrantes tienen la posibilidad de unos mayores efectos ordenantes que los típicos líquidos no asociantes o incluso que líquidos con grandes interacciones dipolo-dipolo (Israelachvili, 1987).

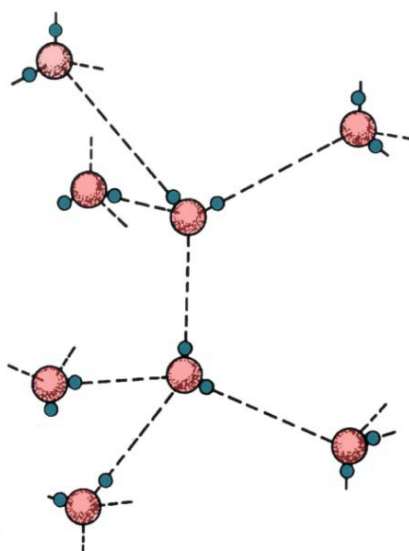


Figura 3. Enlaces de hidrógeno (líneas discontinuas) entre moléculas de agua en una configuración tetraédrica (adaptado de Damodaran *et al.*, 2010).

Esta “estructura” configura este líquido tal y como lo conocemos, y proporciona una explicación lógica de la mayoría de sus propiedades inusuales, sin embargo la clarificación de la estructura o estructuras del agua líquida pura supone un reto importante, avalado en la mayoría de los casos por teorías incompletas y con carencias importantes. Algunas simulaciones informáticas han aproximado, con limitaciones y errores, las formas interactivas de la molécula de agua (Guillot 1991, 2002; Errington and Debenedetti, 2001), dando explicación de algunas propiedades del agua líquida.

Sin embargo, el estudio del estado gaseoso de este compuesto realmente reviste importancia, puesto que la variación en el contenido de humedad de las muestras objeto de estudio en este trabajo se produce por el intercambio de agua con la atmósfera circundante. Al aumentar la temperatura, tanto del agua líquida como del hielo, aumenta la presión de vapor, la del agua líquida pura aumenta desde 610 Pa a 0° C hasta 101,323 Pa a 100° C, y el grado de agitación molecular, hasta que llega a una magnitud superior a la ejercida por la fuerza de tensión superficial, venciendo esta resistencia y pasando al estado gaseoso (Palipane y Driscoll, 1992). Este tercer estado es el más desordenado, con mayor *movilidad molecular* (Mm) y el de entropía más elevada.

Este fenómeno de migración molecular citado sucede espontáneamente en nuestros alimentos. Si consideramos un sistema cerrado, ya sea un envase, un frigorífico o incluso un almacén, el número de moléculas que migran a la atmósfera circundante aumentará proporcionalmente con el aumento de la temperatura de 0 a 100 °C. Si mantenemos constante este último parámetro, la migración de moléculas de agua al ambiente tiende a estabilizarse, es decir, prosigue cada vez más lentamente hasta que la atmósfera queda saturada de humedad. En ese momento la presión de vapor se mantiene constante y se establece un equilibrio entre las moléculas que se vaporizan y las que se condensan. Para el caso del agua pura, en estado gaseoso, se le asigna un valor máximo de presión de vapor igual a 1, a presión atmosférica y temperatura de 100 °C.

1.1.2. Cambios de fase del agua.

De los tres posibles estados o fases que revisten interés en el estudio de los alimentos: sólido, líquido y gaseoso, en las muestras de cereales incluidas en nuestro estudio pierde importancia el primero de ellos, excepto en latitudes muy septentrionales o australes con climas especialmente fríos, dado que por las características intrínsecas de estos productos la congelación del agua presente en los mismos es un fenómeno poco frecuente. Sin embargo, la transferencia de masa acuosa entre los alimentos (líquido) y la atmósfera circundante (gaseoso) es un proceso dinámico y constante en el tiempo.

Los principales parámetros físicos que determinan el estado en el que se encontrará el agua de un sistema son la temperatura y la presión. A presión atmosférica constante, el agua pura se mantendrá líquida a temperaturas comprendidas entre 0 °C y 100 °C. Al modificar la presión se modificarán consecuentemente las temperaturas a las que el agua cambia entre las diferentes fases: líquida y gaseosa (vaporización o condensación), líquida y sólida (fusión o solidificación), o sólida y gaseosa (sublimación o sublimación inversa, también conocida como deposición). Es más, dado que el agua es una sustancia que presenta varias modificaciones cristalinas, el cambio de las condiciones de temperatura y/o presión originará la aparición de diferentes formas de hielo, cambio alotrópico, cada una de ellas estable en una región determinada del diagrama de fases (Figura 4). Bajo las condiciones de temperatura y presión utilizadas habitualmente en el procesamiento de alimentos, la única fase de hielo que interesa es el hielo I (también conocido como hielo Ih), en el que las moléculas de agua se estructuran de manera tetraédrica, asociándose mediante enlaces de hidrógeno de manera más espaciada que en el agua líquida; es por ello que la densidad del hielo es menor que la del agua, alrededor de 0,9. De todas formas, ya se ha mencionado con anterioridad que analizando muestras de cereales, el estado sólido del agua no reviste el mismo interés que las transiciones entre líquido y vapor.

Es importante señalar que el cambio de fase no es un proceso termodinámico “gratuito”, sino que conlleva un intercambio energético. Los cambios de fase que se producen aumentando la movilidad molecular del compuesto, bien sea sublimación, fusión o vaporización, requieren un aporte energético, mientras que los cambios de estado en sentido inverso, esto es, deposición, solidificación y condensación, liberan

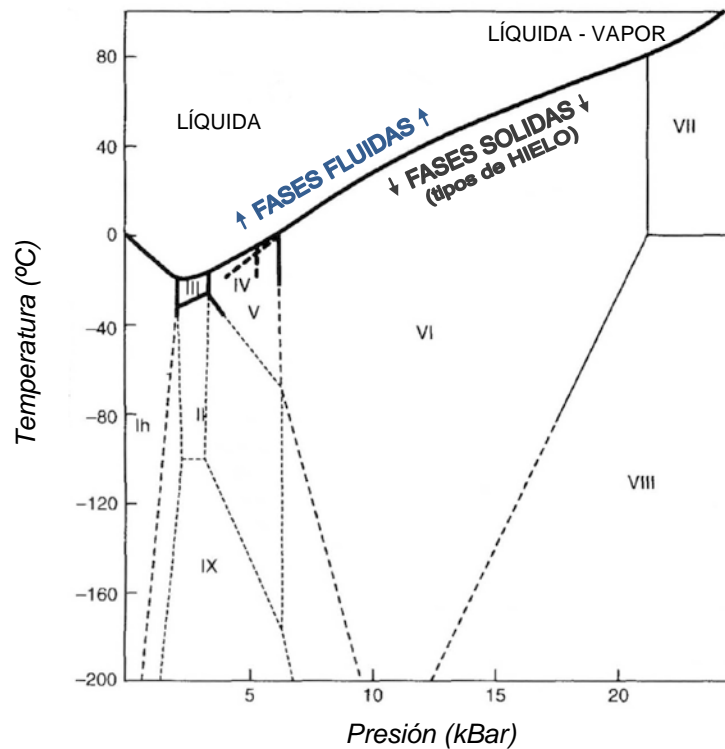


Figura 4. Diferentes fases cristalinas del agua pura (adaptado de Damodaran *et al.*, 2010).

energía. Estas energías son de magnitud conocida, y se denominan *entalpía de fusión* (79,9 kcal/kg a 0 °C) y *de vaporización* (539 kcal/kg a 100 °C), ya que la entalpía de sublimación supone la suma de ambas.

En termodinámica y ciencia de materiales se denomina *diagrama de fases* (Figura 5) a la representación gráfica de la presión frente a la temperatura, dejando claramente delimitadas cada una de las posibles fases del agua. Las diferentes líneas representan las temperaturas y presiones a las que tienen lugar los cambios de fase, de entre las que la que representa el equilibrio vapor-líquido posee una particular relevancia en ciencia de los alimentos. Generalmente, el agua presenta una única fase para una presión y temperatura determinadas, excepto en las curvas en las que se producen las transiciones de fase, en las que coexisten dos estados de agregación de la materia diferentes. Así, todas las combinaciones de temperatura y presión que nos sitúen, por ejemplo, sobre la línea de equilibrio en la que se produce la solidificación o la fusión del agua, representarán un estado del sistema en el que coexisten diferentes proporciones variables de agua líquida y de hielo, cambiando progresivamente la

contribución porcentual de la mezcla hasta alcanzarse el equilibrio termodinámico.

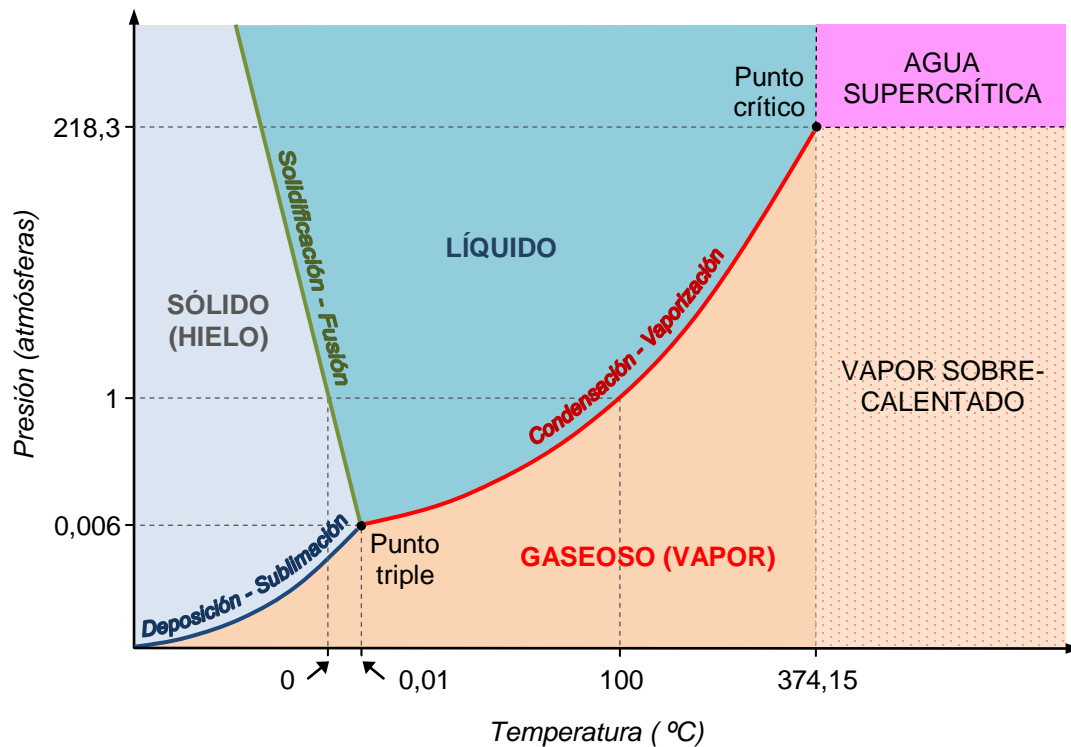


Figura 5. Diagrama de fases del agua pura (adaptado de Kane y Sternheim, 1986). Las proporciones no se han representado a escala.

En el diagrama de fases del agua pura existe una combinación de presión y temperatura en la que coexisten los tres estados simultáneamente, sólido, líquido y gaseoso. Se denomina “*punto triple*”, y tiene unas coordenadas de 0,01 °C, y 1 atmósfera (atm) de presión. Si continuamos incrementando temperatura y presión hasta llegar a 374,15 °C y 218,30 atm, habremos alcanzado el que viene a denominarse “*punto crítico*”; en estas condiciones masas idénticas de líquido y vapor poseen volúmenes idénticos, o dicho de otro modo, las densidades del líquido y del vapor son iguales. Hay que tener en cuenta que la densidad del agua en este punto es de 322,60 kg/m³. Cualquier aumento de temperatura o presión por encima de estas coordenadas nos sitúa en la zona de los “*fluidos supercríticos*” (FSC), que pueden describirse como un “estado híbrido” entre un líquido y un gas. Debido a su alto coeficiente de difusión, su baja viscosidad, y a la ausencia en ellos de tensión superficial, los FSC tienen la propiedad de penetrar rápidamente en los poros de los sólidos como un gas, pero conservando la capacidad de disolver sustancias como un líquido. Además, poseen la

facultad de cambiar rápidamente su densidad con pequeñas modificaciones en la temperatura o en la presión, modificaciones que a su vez afectan a la solubilidad de determinados compuestos en este tipo de fluidos. Todo esto los revela como magníficos agentes de extracción, puesto que se puede ajustar selectivamente el soluto concreto que se quiere disolver variando únicamente presión y temperatura, sin necesidad de cambiar el fluido extractante, y sustituyendo los solventes orgánicos en los procesos de extracción (Velasco *et al.*, 2007).

En la figura 5 se puede apreciar que el agua supercrítica se genera sobrepasando unos valores críticos relativamente elevados, condiciones que limitan su uso para determinados fines y la sitúan en desventaja frente a otros fluidos, como por ejemplo, el CO₂ supercrítico, que se obtiene a partir de 31 °C y 72,8 atm de presión, con una densidad crítica tecnológicamente muy eficiente (0,469 kg/m³), condiciones mucho más asequibles que para el agua, que justifican su empleo en innumerables aplicaciones industriales en alimentación, agricultura, acuicultura, pesticidas, procesos microbianos, petroquímica y farmacéutica (Brunner, 2005). A pesar de ello, el empleo de agua supercrítica resulta especialmente indicado en determinadas procesos. A diferencia del agua subcrítica, el H₂O supercrítica se comporta como un disolvente no polar. De esta manera, no es un buen disolvente para sales inorgánicas, pero disuelve compuestos orgánicos polares. Por ello se utiliza con una eficiencia cercana al 100% en la “oxidación hidrotermal” de residuos orgánicos tóxicos y peligrosos (Portela *et al.*, 2001; Serikawa *et al.*, 2002), como por ejemplo efluentes de la industria química o farmacéutica, combustibles altamente contaminantes, tratamiento de vinazas, lodos procedentes del tratamiento de aguas residuales, plaguicidas, etc. Si lo comparamos con otros métodos empleados tradicionalmente para este fin, como la incineración, las temperaturas de operación son comparativamente lo suficientemente bajas como para que se reduzcan de manera notable la formación de productos indeseables desde el punto de vista medioambiental como los óxidos de nitrógeno, de azufre y dioxinas.

1.1.3. Cambios de fase de otros componentes en el alimento.

Los alimentos son sistemas complejos, frecuentemente estructurados e integrados por múltiples compuestos de diferente naturaleza química. Tal y como se ha

descrito para el agua, algunos compuestos presentan diferentes fases en las condiciones de temperatura y presión que habitualmente se utilizan en el procesado, almacenamiento, cocinado y consumo de los alimentos. Estos cambios afectan de manera importante a su calidad y estabilidad y pueden ser determinantes en las condiciones de procesado (Martínez *et al.*, 1998), a la vez que la coexistencia de compuestos en diferente fase condicionan varias de sus propiedades físicas.

Los cambios o transiciones de fase en los alimentos pueden ser de primer y de segundo orden. El primer tipo sucede sin variación de la temperatura del sistema (*temperatura de fusión*), produciéndose un cambio en la entalpía neta del mismo. Como ejemplo de éstas podemos citar la desnaturalización de las proteínas o la gelatinización del almidón. En los cambios de fase de segundo orden podremos cuantificar una variación en la temperatura, y en algunas características fisicoquímicas del alimento como por ejemplo la viscosidad y la textura. Una de las transiciones de segundo orden más importante y más analizada en tecnología de alimentos es la *transición vítrea*, caracterizada por la *temperatura de transición vítrea* (T_g). Esta transición reversible define el paso de un estado amorfo vítreo a un estado progresivamente gomoso (Bell y Hageman, 1994; Tester y Debon, 2000) causado por la adición de calor y/o la absorción de sustancias de bajo peso molecular, por ejemplo, plastificantes. La T_g en alimentos ha ganado importancia en los últimos años, particularmente en el caso de productos secos o congelados (Truong *et al.*, 2004), y desde un punto de vista práctico marca la transición en propiedades mecánicas desde un estado dúctil a quebradizo. Además, la T_g es dependiente de la historia térmica del material, el peso molecular, la presencia de un plastificante, por ejemplo agua, el grado de cristalinidad y la composición de una muestra determinada (Thiewes y Steeneken, 1996).

Con el fin de ilustrar con un ejemplo estos cambios de fase a los que se ha hecho referencia, y teniendo en cuenta la composición de las muestras experimentales de este trabajo, procedentes de trigo, resulta interesante profundizar un poco más en las transiciones de fase que sufre el almidón, como se ha descrito previamente (Chenoll, 2008). Este glúcido polimérico modifica su conformación al modificar la temperatura, de modo que cambia su estado de vítreo a gomoso al alcanzar la T_g . Es más, si se aumenta la temperatura hasta llegar a la temperatura de fusión, sobreviene un nuevo cambio de fase que aboca en una pérdida completa de su estructura (Rooney y Huang,

2001). Pero volviendo atrás hacia la transición vítrea, hay que considerar que el polímero en estado gomoso goza de una mayor movilidad que en estado vítreo, y que en condiciones de exceso de agua, la nueva estructura del gránulo de almidón permite que en la región amorfa del gránulo se rompan puentes de hidrógeno, exhibiendo grupos –OH que se combinarán rápidamente con el agua, evidenciándose a través del hinchamiento progresivo del gránulo. Este proceso es reversible hasta un determinado punto, en el que se produce una transición molecular irreversible y la disociación de las dobles hélices propias de la región cristalina (Camire *et al.*, 1990; Tester y Debon, 2000).

Como fenómeno opuesto a la gelatinización nos encontramos con la retrogradación, que conduce a una nueva asociación de fragmentos insolubles y polímeros solubles de almidón tras un aumento de la temperatura, con la formación de cristales, aumento de rigidez y separación de fases. Así, los cristales formados condicionan las características de textura, la digestibilidad y la aceptación del producto final de base de almidón por el consumidor (Biliaderis, 1992; Rooney y Huang, 2001).

1.1.4. Interacciones con otros componentes.

Si bien hasta el momento se han considerado la presión y temperatura como únicos factores para describir el comportamiento del agua pura, se debe tener en cuenta que en los alimentos el agua líquida no se encuentra en estado puro, sino que está en presencia de múltiples compuestos de diferente naturaleza (hidratos de carbono, lípidos, proteínas, sales, minerales, etc.), algunos fijados a la matriz proteica y otros con mayor libertad para cambiar de localización. Estos compuestos condicionan la migración de moléculas de agua entre el alimento y el ambiente circundante, y podemos clasificarlos precisamente por el modo en que ejercen ese efecto en dos categorías diferentes: de bajo y alto peso molecular. Los primeros tienden principalmente a ejercer un efecto reductor de la presión de vapor del agua, mientras que las moléculas más complejas, aunque son capaces de retener agua más firmemente como elemento constituyente, es decir, como agua de hidratación, ejercen un efecto sobre la presión de vapor mucho más reducido por su menor contribución cuantitativa respecto a los solutos de bajo peso molecular. De todos modos, aunque el agua físicamente atrapada no fluye fácilmente fuera de los

tejidos de los alimentos incluso cuando éstos se cortan o trituran, su comportamiento durante el procesado muestra propiedades cercanas a las del agua pura: se elimina fácilmente durante el secado, se convierte en hielo durante la congelación y está disponible como disolvente. De este modo, aunque su flujo global está severamente restringido, el movimiento de moléculas individuales es esencialmente similar a la de las moléculas de agua en una disolución salina diluida (Damodaran *et al.*, 2010).

En cualquier caso, la presencia de solutos de cualquier naturaleza en el agua líquida altera la estructura y las propiedades de la misma, de modo que se puede apreciar un claro descenso en su temperatura de congelación y, a medida que la concentración de un soluto determinado aumenta, la cantidad de hielo formada a cualquier temperatura disminuye. No obstante, la presencia de un soluto no necesariamente conlleva una destrucción de la estructura del agua pura, sino que hay sustancias que una vez disueltas ejercen un efecto ordenante, confiriendo al agua mayor grado de organización.

Atendiendo a un criterio de clasificación diferente, existen dos grandes grupos en los que se pueden clasificar estos compuestos: *polares* o afines al agua, y *apolares* o inmiscibles en ella. Ambos interactúan con el agua de maneras muy diferentes, originando en consecuencia una serie de enlaces que retienen las moléculas de agua con diferente grado de tenacidad, tal y como puede apreciarse en la Tabla 2.

Tabla 2. Clasificaciones de tipos de interacciones agua-soluto.

Tipo	Ejemplo	Fuerza
Agua-agua	Enlace hidrógeno	5-25 kJ/mol
Dipolo-ion	Agua-ion libre	40-600 kJ/mol
	Agua-sustituyente cargado en molécula orgánica	5-25 kJ/mol
Dipolo-dipolo	Agua-NH proteína	5-25 kJ/mol
	Agua-CO proteína	5-25 kJ/mol
	Agua-OH cadena lateral	5-25 kJ/mol
Hidratación hidrofóbica	$\text{Agua} + \text{R} \rightarrow \text{R (hid)}$	Baja
Hidratación hidrofílica	$2\text{R (hid)} \rightarrow \text{R}_2 \text{ (hid)} + \text{H}_2\text{O}$	Baja

Datos tomados de Damodaran *et al.* (2010).

A continuación se analizan los principales tipos de interacciones entre diferentes tipos de solutos y el agua presente en los alimentos.

1.1.4.1. Interacción dipolo-ión.

Tal y como puede apreciarse en la Tabla 2, los iones limitan la movilidad molecular en mayor medida que otros tipos de solutos. La intensidad de esta interacción depende de la carga y del tamaño del ión, así como del momento dipolar y del tamaño de la molécula. La fuerza agua-ion es mayor que la de los enlaces de hidrógeno entre distintas moléculas de agua, pero generalmente mucho menor que la de los enlaces covalentes; así a modo de ejemplo cabe señalar que el enlace entre los dos átomos de hidrógeno existentes en la molécula de H_2 tiene una energía de 432,08 kJ/mol. De hecho, el agua que interactúa con iones y grupos iónicos representa parte del agua ligada más firmemente al alimento.

Esta primera modalidad de interacción es la que se produce entre las moléculas de agua e iones inorgánicos simples, y puesto que no poseen sitios donadores o receptores de hidrógeno, la unión con el agua es meramente polar. Este tipo de asociación también tiene lugar en presencia de electrolitos, dado que al disolverse éstos en el agua, se disocian espontáneamente en sus iones constituyentes. Con todo, la presencia de este tipo de solutos distorsiona la estructura normal del agua pura. Se puede afirmar que ésta se modifica en diferentes niveles. En primer lugar las moléculas de agua, en número de cuatro a seis, en contacto directo con el ión se disponen estéricamente según su polaridad rodeando por completo la periferia del ion (agua monocapa), y en contacto íntimo con ellas podemos encontrar una segunda capa en la que las moléculas interactúan con las del estrato anterior, y con las situadas en la primera capa de los estratos situados por encima (agua multicapa). Así, las moléculas de esta segunda capa ven alterada su estructura debido a conflictos estéricos con el agua más interna y el agua masiva más externa. Exteriormente al agua multicapa podemos encontrar la denominada agua de la fase masiva, que lógicamente experimenta el menor grado de influencia por los iones presentes. Tiene propiedades similares a las del agua de una solución salina diluida. Algunas de las características más relevantes de cada uno de estos diferentes tipos de agua se recogen en una sección posterior en la Tabla 4

(epígrafe 1.2).

En consecuencia, se puede establecer que el grado de destrucción de estructura es directamente proporcional a la cantidad de iones presentes en solución; de este modo se puede decir que en soluciones salinas concentradas no queda agua con su estructura normal, imponiéndose la nueva estructura iónica descrita. Existen suficientes indicios que indican que algunos iones en solución acuosa diluida tienen un efecto neto destructor de estructura, por ejemplo, la solución es más fluida que el agua pura, mientras que otros iones tienen un efecto neto constructor de estructura, la solución es menos fluida que el agua pura. El término “estructura neta” hace referencia al diferencial resultante de considerar de forma conjunta todos los tipos diferentes de estructura existentes, es decir, la existente originalmente en el agua pura y las nuevas estructuras a que da lugar la presencia de iones, bien creada o demolida. En este sentido hay que señalar que todos los iones alteran la estructura normal del agua.

La capacidad de un ion para alterar la estructura neta está estrechamente relacionada con su poder polarizante, esto es carga dividida por el radio o simplemente la fuerza de su campo eléctrico. Los iones pequeños y multivalentes, la mayoría cationes como Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} y aniones como F^- y OH^- , poseen fuertes campos eléctricos y son formadores de estructura neta. La estructura impuesta por tales iones compensa sobradamente la pérdida de estructura del agua pura, y estos iones interactúan fuertemente con cuatro o seis moléculas de agua dispuestas radialmente en la primera capa, orientando hacia el catión el oxígeno, electronegativo, restringiendo drásticamente su movilidad molecular e incrementando la compacidad o mayor densidad. Los iones grandes y monovalentes, la mayoría aniones como Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , BrO_3^- , IO_3^- , ClO_4^- , y grandes cationes como K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , tienen campos eléctricos bastante débiles, por lo que no pueden compensar con nueva estructura la que destruyen, y en general son destructores de estructura neta.

Además, hay que señalar que la presencia de iones ejerce efectos de diferente naturaleza, al margen de este tipo particular de interacción. Mediante sus variables capacidades para hidratarse, es decir, competir con otros elementos por el agua, influir en la constante dieléctrica del medio acuoso y gobernar el espesor de la doble capa eléctrica en torno a los coloides, los iones influyen profundamente en el “grado de

hospitalidad” hacia otros solutos no acuosos y sustancias suspendidas en el medio, de modo que la conformación de las proteínas y estabilidad de los coloides se encuentran grandemente influidas por las cantidades y tipos de iones presentes (Lewin, 1974; Eagland, 1975).

1.1.4.2. Interacción dipolo-dipolo.

Las interacciones entre el agua y los solutos hidrófilos, no iónicos, se presentan más débiles que las interacciones agua-ión y aproximadamente de la misma fuerza que los enlaces de H agua-agua. Dependiendo de la fuerza de los enlaces de H agua-soluto, el agua de la primera capa puede exhibir o no movilidad molecular (Mm) reducida y otras propiedades distintas del agua masiva. Es de esperar que solutos como azúcares, por ejemplo glucosa, capaces de formar enlaces H incrementen, o al menos no destruyan, la estructura normal del agua pura. Así, la β -D-glucopiranososa se encuentra unida al agua por 4 enlaces H porque la distancia de 4,86 Å entre pares de átomos de oxígeno de grupos -OH de la misma cara del anillo impares (1 y 3) y pares del envés (2 y 4) es prácticamente idéntica a la distancia de 4,9 Å entre pares de átomos O-O de los "planos basales" superior e inferior del agua líquida (Marcos Esteban, 2002).

Aparte de las distancias internucleares, la geometría de los hidroxilos (-OH) ecuatoriales es compatible estéricamente con la estructura del agua en los agregados geliformes estabilizados por las moléculas de glucosa aisladas (Coulter, 2009).

Sin embargo, en algunos casos se encuentra que la distribución y orientación de los sitios existentes son incompatibles con los de el agua normal. En consecuencia éste tipo de solutos incompatibles frecuentemente influyen destructivamente en la estructura del agua normal. La urea es un buen ejemplo de pequeño soluto formador de enlaces H que por razones geométricas tiene un marcado efecto destructivo de la estructura normal del agua al competir ventajosamente con ella en la formación de enlaces H, rompiendo incluso los ya existentes estabilizando la estructura secundaria de las proteínas, y por eso es un agente desnaturizante, con 4 sitios donadores de protones y 2 grupos aceptores.

Sin embargo, en algunos casos esta orientación y distribución es

geométricamente incompatible con la que existe en el agua normal, Por lo tanto, este tipo de solutos incompatibles influyen frecuentemente de forma destructiva en la estructura normal del agua. Por otro lado, el número total de enlaces n por mol de solución puede no alterarse significativamente por la adición de un soluto formador de enlaces H que destruye la estructura normal del agua, situación esta que se produce cuando la rotura de enlaces H agua-agua es sustituida por enlaces H agua-soluto que compensan la "estructura neta".

La formación de enlaces H del agua ocurre con diversos grupos potenciales tales como los hidroxilo (-OH), amino (-NH₂), carbonilo (=CO), imino (=NH), lo que a veces determina la formación de "puentes de agua" en los que una molécula de agua interactúa con dos sitios formadores de enlaces H de uno o más solutos de dos tipos de grupos funcionales presentes en la proteína. Un triple puente de HOH, puente trimolecular, existe en la cadena peptídica de la papaína, enzima que se utiliza como ablandadora de tejidos, gracias a su acción peptolítica.

1.1.4.3. Interacción agua-sustancias apolares: "Clatratos" o hidratación hidrofóbica.

El proceso denominado "hidratación hidrofóbica", se produce cuando el agua se ve implicada en la formación de entidades apolares incompatibles como consecuencia de la mezcla de la misma con sustancias de carácter hidrófobo como hidrocarburos, gases raros, lípidos y otras sustancias; proceso que lleva asociada una reducción de la entropía. Debido a que el agua y estos compuestos apolares son antagonistas, las estructuras propias del agua tienden a reducir al mínimo el contacto con estos grupos, formándose, cuando la sustancia apolar es de baja *masa molecular relativa* (Mr), un compuesto de inclusión geliforme, o hidrato de clatrato, en el que las moléculas de agua se unen entre sí por enlaces H formando una estructura parecida a una jaula, que físicamente retiene a la pequeña molécula apolar. Las moléculas apolares, inductoras de los clatratos, tienen tamaños y formas compatibles con las dimensiones de las jaulas de los compuestos de inclusión (gas) hidratados por decenas de moléculas de agua que se unen entre sí mediante enlaces H formando cavidades o cajas poliédricas, normalmente dodecaedros de caras pentagonales, dispuestos de acuerdo con una estructura cúbica. La

interacción agua-gas apolar es ligera interviniendo únicamente débiles fuerzas de van der Waals. Por lo tanto, los hidratos clatrato aparecen como consecuencia de un esfuerzo extraordinario de las moléculas de agua para evitar el contacto con sustancias apolares. Por su complejidad se distinguen dos tipos de clatratos:

- La célula unidad de los clatratos tipo 1 está formada por 46 moléculas de agua originando 2 cavidades pequeñas ($5,2 \text{ \AA } \varnothing$) Y 6 grandes ($5,9 \text{ \AA } \varnothing$) Y es inducida por agentes hidratantes de baja Mr como metano (CIL) y dióxido de carbono (CO₂) que se alojan en todas las cavidades. El dióxido de azufre (SO₂) induce la formación de clatratos tipo 1 pero sus moléculas sólo ocupan las cavidades grandes.
- La célula unidad de los clatratos tipo II consta de 136 moléculas de agua formando 16 cavidades más pequeñas ($4,8 \text{ \AA } \varnothing$) Y 8 más grandes ($6,9 \text{ \AA } \varnothing$). Son inducidas por el propano e hidrocarburos halogenados de 1 y 2 C, cuyas moléculas ocupan sólo las cavidades grandes..

1.1.4.4. Interacción hidrofóbica.

El proceso denominado "interacción hidrofóbica", favorable desde el punto de vista termodinámico, se da cuando en un medio acuoso se encuentran presentes dos grupos apolares separados, por lo que el ambiente acuoso incompatible les obligará a su asociación mutua (apolar-apolar), reduciendo así la superficie interfacial incompatible agua-polar/sustancia apolar. Como consecuencia de que la interacción agua grupos polares es antagónica, el agua asume estructuras que reducen al mínimo su contacto con los grupos apolares, siendo la fuerza de interacción mínima en comparación con otras interacciones. Este tipo de interacción es el que se da en los grupos apolares de los aminoácidos y ácidos grasos con cadenas laterales hidrofóbicas. Así, la inevitable asociación del agua con los grupos hidrofóbicos de las proteínas se debe a que un 40% de las cadenas laterales apolares de los aminoácidos de la cadena polipeptídica, de protómeros globulares u oligómeros comunes, fuerza potencialmente estos contactos porque estéricamente no caben todos en el núcleo interior apolar. Entre éstos grupos apolares se encuentran, con frecuencia, el grupo metilo ($-\text{CH}_3$) de la alanina, el dimetilo de la valina [$(-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$] o el metilo de la metionina ($-\text{S}-\text{CH}_3$) .

Teniendo en cuenta que la exposición de los grupos apolares de las proteínas al agua es termodinámicamente desfavorable, se favorece este tipo de interacción. La interacción hidrofóbica es una importante fuerza motriz del plegamiento de las proteínas, haciendo que muchos residuos hidrofóbicos asuman u ocupen posiciones en el interior de las mismas. Pese a la existencia de interacciones hidrofóbicas, se estima que los grupos apolares de las proteínas globulares ocupan el 40-50% de la superficie. Esto es de primordial importancia en el mantenimiento de la estructura terciaria de casi todas las proteínas.

Suponiendo que existe una distancia de separación de 2,8 Å entre los sitios de hidratación y la plena ocupación de tales sitios, alrededor de 360 moléculas de H₂O intervendrán en la formación de la primera monocapa de hidratación de la mioglobina.

También en la superficie de las proteínas globulares puede formarse una capa de hidratación con un alcance de > 3 Å de la superficie (Fennema, 1998). Cada molécula de agua cubre alrededor de 20 Å² de superficie, siendo esta necesaria para la cobertura de todos los sitios de la primera capa.

1.1.4.5. Interacción del agua con sustancias poliméricas.

La presencia en los alimentos o productos alimentarios de sustancias de naturaleza polimérica como carbohidratos, hidrosolubles como el agar y almidón ó insolubles pero hidratables, como la celulosa e inulina; lípidos con moléculas dipolares u otros componentes como proteínas, etc., hace que se produzcan cierto tipo de interacciones particulares con el agua. Entre estas se pueden señalar las siguientes:

a) Polímeros polares

Cuando en ciertas macromoléculas de carácter cristalino los grupos hidrofílicos se encuentran separados por distancias idénticas al espaciado entre oxígenos más próximos del agua pura, y dicho espaciamiento prevalece en las macromoléculas hidratadas, se fomentará un tipo de enlazamiento cooperativo por puentes H en la primera y segunda capas de agua (Fennema, 1998).

Algunas macromoléculas hidrófilas como el agar, almidón, celulosa y

protómeros con grupos polares e ionizados pueden formar geles o engrudos altamente viscosos (η), al establecer enlaces H con las moléculas de agua, e interacciones agua-ion, quedando parcialmente hidratada y estabilizada la matriz sólida por algunas pocas moléculas de agua constitucional, detraída del agua total; en general, la difusividad (D) de un componente en un gel disminuye, alrededor del 20%, mucho menos de lo esperable del incremento de viscosidad (η); dado su gran tamaño las macromoléculas apenas reducen la presión de vapor, ya que la mayor cantidad de agua permanece en estado libre solvente. Esto ocurría, por supuesto, en ausencia de iones salinos y de solutos indisociables de baja M_r que reducirían la presión de vapor. Normalmente, sin embargo, en el agua libre se encuentran sustancias disueltas aparte de los componentes sólidos separables.

En el almidón las moléculas de agua forman enlaces H con sus grupos $-OH$ ecuatoriales, particularmente a partir de la temperatura de "gelatinización" ($55-70^\circ C$) hasta que, a $100^\circ C$, se produce la transición de fase al estado amorfo (T_g), con un incremento rapidísimo y altísimo de la viscosidad (η). Cuando permanecen en reposo las soluciones o engrudos de almidón cambian reológicamente perdiendo η las soluciones diluidas, mientras que los engrudos y geles pasan la temperatura de transición de fase al estado vítreo (T_g), y eliminan agua. A ambos cambios reológicos se debe el fenómeno conocido como "retrogradación" (Coultate, 2009). La celulosa y hemicelulosas, polímeros de unidades de glucosa, y la inulina forman, parte de la denominada "fibra dietética" de los vegetales, particularmente cereales, hidratándose pese a su indigestibilidad por formación de enlaces H con moléculas de agua.

Entre los polímeros multifuncionales más importantes e investigados se encuentran las esferoproteínas o proteínas globulares que exponen al medio acuoso circundante 3 tipos de grupos funcionales diferentes como los polares cargados $-NH_3^+$ de la lisina (ϵ -amino) y del comienzo de la cadena peptídica, el carboxilo $-COO^-$ de los ácidos aspártico y glutámico y del aminoácido C-terminal, los polares neutros como los hidroxilo de la serina ($-OH$), treonina y otros hidroxiaminoácidos, glutamato protonado ($-COOH$) y el resto, cerca de la mitad, de apolares hidrofóbicos citados anteriormente.

Las cadenas polipeptídicas ionizadas positivamente (Lys, His) se hidratan como los cationes (+) por unas cuatro moléculas de agua. Los residuos Asp y Glu ionizados

cationicamente (-) se hidratan radialmente con una monocapa de media docena de moléculas, valor que desciende a sólo dos (como la Ser, etc.) cuando son protonados. En estado nativo ocasional o raramente los grupos polares (-OH, etc.) no forman enlaces de hidrógeno.

Muchos geles tienen matrices con cavidades intersticiales entre el retículo tridimensional permeables a la difusión forzada o espontánea de macromoléculas. En geles de PAGE-SDS la migración electroforética permite separar proteínas que difieren decenas de Daltons en su Mr. También es posible la separación electroforética, en columnas de PAGE o láminas de gel de almidón, de proteínas que se diferencian en sólo una carga eléctrica. Parte del jugo muscular, con sus correspondientes solutos disueltos, es separable por centrifugación (Bouton *et al.*, 1971) o por presión moderada (Grau y Hamm, 1953) para determinar la CRA del tejido muscular, cuyos extremos naturales son las carnes DFD ("dark, firm and dry") que aceptan agua añadida y las más frecuentes PSE (de "pale, soft and exudative") incapaces de retener su jugo muscular que sueltan por goteo del exudado. Incluso es posible la difusión radial "espontánea" de enzimas (de alta Mr) en placas de Petri con gel de agar (1%).

b) Polímeros apolares

Las formas polimórficas y mesomórficas de los lípidos cristalinos son estructuras altamente ordenadas con una disposición molecular 3D regular. En presencia de agua, a temperaturas superiores al punto de fusión de la región alquílica (temperatura de Krafft), las cadenas hidrocarbonadas de los triacilgliceroles se transforman a un estado desordenado y el agua penetra entre los grupos polares ordenados. Los cristales líquidos formados de ésta manera, es decir, con ayuda del solvente, se denominan *liotrópicos*. Las estructuras mesomórficas dependen de factores tales como la concentración y estructura química del compuesto anfifílico, contenido de agua y la presencia de otros compuestos en la mezcla. Las principales clases de estructuras mesomórficas son la laminar, las hexagonales de tipo I y II y la cúbica (Nawar, 1996).

1.1.4.6. Fisorción de agua líquida-superficie hidrofóbica.

La presión de vapor del agua se reduce adicionalmente también, pudiendo

cuantificarse mediante la ecuación de Kelvin, en ultraestructuras de alimentos sólidos porosos con macro-, meso- y micro-capilares ($> 500 \text{ \AA}$, $500\text{-}20 \text{ \AA}$ y $< 20 \text{ \AA}$), con un diámetro los últimos ($< 0,1 \text{ }\mu\text{m}$, 100 nm o 10 \AA) que permite la entrada de moléculas de agua ($3,3 \text{ \AA } \varnothing$), por "adsorción capilar" que retienen atrapadas las moléculas de agua con creciente energía a medida que disminuye el radio capilar. En las paredes de meso y macrocapilares las "fuerzas de superficie", con un alcance medio de unos 5 nm , pueden tratar de inmovilizar moléculas de agua adyacentes y reducir ligeramente su presión de vapor. Este fenómeno físico debido al componente matricial se hace evidente por el ascenso del nivel de agua líquida en la luz de un tubo capilar o en el espacio entre dos superficies muy próximas.

La orientación del agua propuesta para una superficie hidrofóbica se representa a continuación:

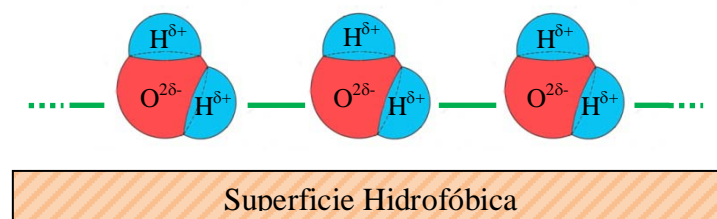


Figura 6. Representación de la orientación del agua para una superficie hidrofóbica.

En un sistema modelo bifásico hipotético, compuesto sólo por moléculas de agua y por una matriz polimérica (alta Mr) de plástico apolar, elástico y amorfo como por ejemplo una esponja sintética con un retículo tridimensional de macrotúbulos, no capilares, y cavidades, no superficies paralelas muy próximas, interconectados y abiertos hacia el exterior como poros, el agua líquida libre puede ser succionada hasta inundar totalmente el sistema vacío de oquedades de macrotúbulos/cavidades quedando "mayoritariamente retenida" sólo físicamente, a temperatura y presión normales, sin gotear pero con total movilidad molecular (Mm) y capacidad solvente dentro del sistema. Aun así, como se señalado con anterioridad, fenómenos de superficie actuarían sobre las moléculas vecinales adyacentes (de $3\text{-}7 \text{ nm}$ de distancia) alterando por "fuerzas de superficie" sus propiedades biológicas (Szent-Gyorgyi, 1957), aunque inevitablemente siempre existirían moléculas de agua en "estado" líquido interfacial. En

ausencia de solutos y espacios capilares todo el agua de la fase masiva tendría la máxima presión de vapor y estaría constituida por agua completamente libre, en que sólo son posibles las interacciones agua-agua y en las que el agua no "gotearía" por una situación de compromiso o equilibrio barométrico/manométrico entre la fuerza de la gravedad (g) y el "vacío" de túbulos y divertículos de la matriz.

1.1.5. Algunos conceptos tecnológicos.

Una vez establecidas las diferentes modalidades de interacción fisicoquímica que experimenta el agua presente en los alimentos, se hace necesario contemplar este compuesto con un enfoque más global. Por ello, en Ciencia y Tecnología de los Alimentos, al hacer referencia a su presencia en datos composicionales se suele recurrir con mayor frecuencia a expresar el contenido de humedad en porcentaje (% total de H_2O), que permite su transformación en expresiones similares, de utilidad para conocer el grado de dilución o concentración de otros nutrientes y por su impacto económico en operaciones habituales de Tecnología de Alimentos como el envasado, almacenamiento y transporte. La determinación cuantitativa correcta es, sin embargo, bastante difícil, por lo que se aplican múltiples técnicas analíticas (AOAC, 1995). Desde el punto de vista científico e ingenieril son más correctas las expresiones de masa de agua total sobre la base húmeda o seca, $g\ H_2O/\text{peso total}$ y $g\ H_2O/100\ g\ \text{materia seca (MS)}$.

Antes de analizar en mayor profundidad otros aspectos, se hace necesario abordar la definición de tres conceptos que aparecerán en repetidas ocasiones a lo largo de este trabajo: *humedad relativa*, *humedad relativa de equilibrio* y *presión de vapor relativa*.

1.1.5.1. Humedad Relativa (HR).

Esta es la forma más habitual de expresar la humedad ambiental. Se define como la humedad que contiene una masa de aire, en relación con la máxima humedad absoluta que podría admitir sin producirse condensación, conservando las mismas condiciones de temperatura y presión atmosférica. Se expresa en tanto por ciento. Para

calcularla podemos utilizar la expresión:

$$\% \text{ HR} = \frac{p}{p_o} \times 100 \quad [1.1]$$

donde p representa la presión de vapor de agua existente en una atmósfera, y p_o representa la presión de vapor de agua de saturación ($p_o = 1$, unidad de presión), ambas a la misma temperatura.

En apartados anteriores se ha señalado de manera somera la importancia de la existencia de agua en estado gaseoso en la atmósfera que rodea a nuestros alimentos. Como todos los sistemas tienden a su situación de máximo equilibrio, los alimentos de alto contenido de humedad perderán agua si están expuestos a una atmósfera más seca, mientras que los de baja humedad ganarán agua si la atmósfera que los rodea es más húmeda que ellos. Este parámetro (% HR) aporta una valoración cuantitativa en este sentido. Pero la importancia de la humedad relativa de la atmósfera en diferentes campos de actividad humana, no sólo en Ciencia y Tecnología de los Alimentos, no necesita ser avalada por el variado arsenal de instrumentos diseñados para medirla: aparatos comunes de laboratorio e instrumentos específicos como higrómetros electrónicos y de punto de "rocío", manómetros, psicrómetros termoelectrónicos, etc. (Gómez, 1992).

1.1.5.2. Humedad Relativa de Equilibrio (HRE)

Como se ha mencionado anteriormente, en sistemas cerrados, la presión de vapor del agua aumenta con la temperatura hasta que llega un momento en que se estabiliza el intercambio molecular de vapor de agua entre el sólido/líquido y su atmósfera, peso invariable o constante, porque ambas fases tienen igual presión de vapor y se encuentran en isoequilibrio aparente a una temperatura dada en tiempo real (HRE). Este equilibrio es metaestable, consiguiéndose sólo cuando hay una mínima muestra ($< 1,000$ mg/mínimo espacio de cabeza) y la máxima superficie interfacial, lo que puede ser acelerado por el equilibrio dinámico, en condiciones de vacío y a altas temperaturas. La fuerza motriz sorbato/sorbente (gradientes de presiones de vapor, ΔPV) disminuye progresiva e indefinidamente (en teoría tiempo ∞) a medida que se va

alcanzando en tiempo "real" un equilibrio "metaestable".

El equilibrio se alcanza, por cuestión de difusión molecular (D), con relativa facilidad en gases y soluciones líquidas diluidas, siendo creciente la dificultad a medida que se concentran las soluciones hasta la saturación, en particular las azucaradas como la miel, en que al evaporarse moléculas de agua de la superficie se forma una especie de membrana "interfacial" que dificulta la fugacidad, en líquidos viscosos, soluciones sobre saturadas, que retardan más la Mm translacional, y máxima en los sólidos porosos y permeables, por efecto adicional de fuerzas de condensación capilar y fenómenos de superficie, oponiendo mayor resistencia a la difusión molecular y al establecimiento del equilibrio. En tal momento se habla de humedad relativa de equilibrio (HRE en base a 100), constante a una temperatura dada, ya que la presión del vapor de agua de la atmósfera gaseosa es constante por no variar el número de moléculas de agua a dicha temperatura:

$$\% \text{ HRE} = \frac{P}{P_o} \times 100 \quad [1.2]$$

El término agua se refiere normalmente al contenido en estado líquido (% del peso total, etc.), los porcentajes de HR a atmósferas gaseosas variables a temperatura constante o variable y el % HRE se aplica en un sistema cerrado a atmósferas gaseosas con presión de vapor en equilibrio (PVE), a una temperatura dada, con la presión de vapor del agua (PV o p) de un producto no gaseoso (Marcos Esteban, 2002).

1.1.5.3. Presión de Vapor Relativa (PVR)

Las moléculas de agua en estado gaseoso tienen la máxima movilidad, por lo que en un sistema cerrado herméticamente, con atmósfera gaseosa saturada de vapor de agua, ejercen por difusión una presión constante que aumenta con la temperatura, presión máxima que se toma como unidad a cualquier temperatura. Si la atmósfera gaseosa no está saturada de vapor de agua a la misma temperatura, su presión es menor respecto a la unidad, siendo la fracción o cociente la que determina el concepto de "presión de vapor relativa" (PVR).

El conocimiento de las propiedades de sorción de agua de los alimentos es

extraordinariamente importante para predecir su estado físico en diversas condiciones. La sorción de agua o migración molecular puede ser de adsorción, captación o inmigración, cuando la presión de vapor del agua, gradiente de la fuerza motriz, del ambiente gaseoso es más alta que la presión de vapor del agua del alimento, o de desorción, evaporación o emigración, en sentido inverso hasta equilibrarse la presión de vapor.

Cuando un sólido o líquido sorbente se expone a vapor de agua a presión definida, el "peso" de la muestra adsorbente aumenta y, si el volumen gaseoso es pequeño y hermético, la "presión" disminuye hasta que se establece el "equilibrio" energético del sistema sólido-líquido/gas. Cuando el porcentaje de humedad ambiental se estabiliza en un sistema cerrado a una temperatura dada, la entidad HRE % de la atmósfera gaseosa tiene en común con la presión de vapor relativa (PVR) del agua del producto el cociente p/p_o , parámetros cuantificables y que se pueden expresar sobre la base de 100 y de la unidad respectivamente. La relación existente es:

$$PVR = \frac{p}{p_o} = \frac{\% \text{ HRE}}{100} \quad [1.3]$$

ó

$$\% \text{ HRE} = PVR \times 100 = \frac{p}{p_o} \times 100 \quad [1.4]$$

1.1.6. Actividad del agua (a_w).

Teniendo en cuenta lo descrito en apartados anteriores, se puede inferir que las diferentes interacciones que establece el agua con el alimento tanto a nivel macromolecular como micromolecular, denotan la existencia en éste último de moléculas de agua con diferentes grados de libertad o movilidad, desde agua fuertemente ligada o retenida, hasta agua libre (Al-Muhtaseb *et al*, 2002). Tradicionalmente, se ha relacionado la estabilidad de un alimento con su contenido en humedad, de modo que muchos métodos de conservación de alimentos se han basado en

la reducción del contenido de humedad de los mismos. Pero al respecto cabe señalar la existencia de alimentos con un contenido en humedad elevado y que se mantienen estables en condiciones ambientales normales, p.e. la mermelada. En este caso en concreto, buena parte del agua libre que existía en la fruta que se empleó como materia prima para su elaboración, se encuentra ahora interactuando con los azúcares añadidos y no está disponible para las reacciones químicas y enzimáticas que conducirían a la alteración del alimento, tanto por los propios fenómenos naturales de senescencia como de origen microbiológico. Este es un buen ejemplo para argumentar que la estabilidad de un alimento se encuentra condicionada más que por la cantidad de agua existente en un alimento, por el estado en que ésta se encuentra en el mismo, es decir, su biodisponibilidad (Martín-Santos *et al.*, 2009b).

En consecuencia, surge la necesidad de evaluar, o mejor dicho, cuantificar esa disponibilidad del agua presente en el alimento. La interacción molecular de los solutos, tanto propios como añadidos, con el agua modifica la presión parcial de vapor de ésta (al aumentar el grado de unión entre el agua y el alimento descenderá la presión de vapor relativa del agua), de modo que su determinación nos proporciona un método para satisfacer la necesidad anteriormente mencionada. De acuerdo con esto, se define el concepto *actividad del agua* (a_w) (ecuación [1.5]) como la relación existente entre la presión de vapor de agua en un sistema y la presión de vapor de agua pura a la misma temperatura, o bien la humedad relativa, en tantos por uno, del aire que envuelve el sistema, en un entorno cerrado, una vez alcanzado el equilibrio a la misma temperatura constante (Rahman, 1995; Al-Muhtaseb *et al.*, 2002):

$$a_w = \frac{p}{p_o} = \frac{\text{Humedad Relativa}}{100} \quad [1.5]$$

Donde p es la presión parcial de vapor de agua en el sistema (en atmósferas), y p_o la presión de vapor del agua pura a la misma temperatura.

El término “*actividad del agua*” (a_w) se acuñó en 1953 por el microbiólogo australiano W. L. Scott (1953, 1957); que lo empleó para referirse al cociente entre la presión de vapor del agua de un sustrato (por ejemplo, un medio de cultivo o alimento) sólido o líquido (p) y la presión de vapor del agua pura (p_o) a idéntica temperatura. Estimó que este nuevo parámetro se encontraba más estrechamente relacionado con el

crecimiento microbiano que la cantidad total de agua del alimento ó HR de su entorno gaseoso. Scott (1957) insistió en la necesidad de mayor aprecio, por parte de los tecnólogos de los alimentos, de la importancia fundamental de la a_w , igual que los fisicoquímicos la aplican a las soluciones. La igualdad se basa en las suposiciones de idealidad de las soluciones y en la existencia de un equilibrio termodinámico, circunstancias ambas que, en sentido estricto, no se dan en los alimentos. A esto puede añadirse en algunos casos el llamado "efecto específico" del soluto o ión (independiente de la reducción de la a_w), de modo que podemos apreciar diferentes efectos al aplicar distintos solutos para reducir la a_w .

En relación con la primera afirmación, teóricamente la a_w no representa un estado totalmente exacto, sino que es sólo una aproximación práctica y técnica. Aunque en teoría se considera más adecuado y preferible científicamente el término PVR (como se ha propuesto académicamente), ya que lo que se mide es el cociente p/p_o y en ocasiones no es absolutamente igual a la a_w , "dicha relación lo es por definición convencional" (Scott, 1957).

1.1.6.1. Factores que afectan a la a_w .

La misma definición del concepto a_w sugiere claramente algunos de los factores que lo afectan. Así, la temperatura ejerce una importante influencia sobre la a_w de un determinado alimento. Ésta afecta a la movilidad de las moléculas de agua y el equilibrio dinámico entre las fases vapor y adsorbida (Al-Muhtaseb *et al.*, 2004a). El efecto de la temperatura sobre la forma en la que el agua interacciona con el alimento viene normalmente determinado por la ecuación de Clasius-Clapeyron (ecuación [3.48]) (Kapsalis, 1987; Rahman y Labuza, 2002). Si la a_w permanece constante, un incremento en la temperatura causa un descenso en la cantidad de agua adsorbida, lo que indica que el alimento se vuelve menos higroscópico. Por lo tanto, un incremento en la temperatura representa una condición no favorable para la sorción de agua, excepción hecha de algunos azúcares u otros constituyentes de bajo peso molecular que se vuelven más higroscópicos a altas temperaturas debido a un fenómeno de disolución en agua. El conocimiento de la dependencia respecto a la temperatura del fenómeno de sorción puede suministrar una información muy valiosa acerca de los cambios relacionados con

la termodinámica del sistema (Aktas y Gurses, 2005).

Otro de los factores que influyen en la a_w es la presión. El intercambio de humedad entre el alimento y el ambiente circundante obedece a las leyes que gobiernan la dinámica de fluidos, y más concretamente, gases de alta compresibilidad. Esto se traduce en que una modificación de la presión cambiará la fugacidad de las moléculas de agua, modificándose por consiguiente el cociente p/p_o . Profundizando un poco más, resulta conveniente definir la *fugacidad* (f), que no es más que la medida del potencial químico en la forma de "presión ajustada". Está directamente relacionada con la tendencia de una sustancia de preferir una fase (líquida, sólida o gas) frente a otra. A una temperatura y presión fijas (f aumenta con la temperatura y disminuye con la presión absoluta), el agua tendrá una fugacidad diferente para cada fase. Aquella fase con la menor fugacidad será la más favorable. De este modo, a efectos prácticos interesa conocer el coeficiente de fugacidad (ecuación [1.6]):

$$\phi = \frac{f}{P} \quad [1.6]$$

Donde f representa la fugacidad y P la presión. En un sistema alimentario, tomando como unidad la fugacidad molecular del agua líquida pura (f_o) al estado de vapor, a una temperatura y presión determinadas, la fugacidad de las moléculas de agua de una solución acuosa o alimento a la misma presión y temperatura (f) será una fracción de unidad:

$$a_w = \frac{f}{f_o} \quad [1.7]$$

En teoría las moléculas con mayor f (con suficiente energía por encima de un valor crítico necesario para vencer a la tensión superficial o interfacial) serían, en número suficiente, las únicas determinantes del "potencial del agua" o "actividad original" de G. N. Lewis (Lewis, 1908). Estos parámetros modifican su magnitud cuando se modifica la presión del sistema.

El efecto de la composición, además del estado físico-químico de los componentes sobre la a_w de un determinado alimento ha sido ampliamente estudiado. Así, por ejemplo, se sabe que las proteínas y almidones adsorben mucha más agua a bajas a_w que los materiales grasos o sustancias cristalinas. Además, en el caso de

alimentos que poseen estructuras porosas, hay que considerar diferentes fenómenos físicos, como capilaridad y tensión superficial (Rahman y Labuza, 2002).

Como se ha señalado con anterioridad, la influencia de la presencia de solutos disueltos tiene una gran influencia en la a_w de un determinado alimento (Comaposada *et al.*, 2000). Este efecto es muy evidente en los alimentos salazonados, en las conservas de frutas mediante la adición de azúcares como mermeladas y compotas, y en los ahumados. Nótese que estos últimos se conservan estables gracias a diferentes mecanismos, pues la exposición al humo origina en el alimento una deposición superficial de compuestos fenólicos procedentes de la combustión, los cuales ejercen un potente efecto bacteriostático “*per se*”; además la a_w de estos alimentos se ha visto reducida, más que por el efecto de estos nuevos solutos incorporados, por la retirada parcial de agua que tiene lugar en el alimento cuando el ahumado es en caliente, de modo que se produce un incremento en la concentración de electrolitos y moléculas constituyentes, hasta el punto de modificarse la capacidad de retención de agua de productos que se comercializan conservados mediante este método.

Asimismo, cada soluto ejerce un efecto propio y de diferente magnitud. Esto se evidencia en las diferentes a_w mínimas que se señalan para el crecimiento del *Staphylococcus aureus* según el tipo de humectante empleado, como etanol ($> 0,95$), glicerol ($< 0,95$) y NaCl ($> 0,85$) (Reid y Fennema, 2010). De este modo, las diferencias entre las soluciones electrolíticas y no electrolíticas, además de la cantidad de iones cargados positiva y negativamente, juegan un papel importante en el proceso de sorción de agua. El grado en que los diferentes solutos afectan a las propiedades de agua viene dado por el *coeficiente osmótico molal* (ϕ), cuyos valores se han publicado para muchos solutos (Weast, 1979). El valor a_w se calcula fácilmente a partir de ϕ mediante la relación:

$$\ln a_w = -\frac{vm\phi}{55,51} \quad [1.8]$$

donde m es la concentración molal del soluto, y v es el número de iones generados por cada molécula de soluto (constante de disociación de los electrolitos). Para los no electrolitos $v = 1$, para electrolitos compensados 1: 1 (como el NaCl) $v = 2$, y para electrolitos 1:2 ó 2:1 (tales MgCl_2 ó Na_2SO_4) $v = 3$. El valor de ϕ también puede

calcularse, pero con más dificultad, a partir de la actividad del soluto, mediante alguna forma de la ecuación de Gibbs-Duhem, y también puede midiéndose otras propiedades coligativas (Marcos Esteban, 2002).

Por otra parte, no todas las especies acuosas existentes en el alimento contribuyen en la misma medida a la magnitud de este parámetro. De este modo, las moléculas de agua que están fuertemente asociadas a los componentes no acuosos tienen menor capacidad para participar en fenómenos alterativos de los alimentos, que aquellas otras moléculas de agua débilmente asociadas con mayor presión de vapor (p), movilidad molecular (Mm), o "actividad".

1.1.6.2. Métodos de medida de la a_w .

Numerosos han sido los métodos desarrollados para la medida de la a_w en alimentos. Varios autores han estudiado la precisión de diferentes sistemas, encontrando considerables variaciones (entre 0,01 y 0,02 unidades de a_w) (Gómez, 1990, 1992; Rahman, 1995). Y es que la importancia de dicha precisión se encuentra condicionada por el destino de los datos obtenidos. Por ejemplo, mientras que algunas operaciones básicas industriales necesitan fundamentalmente conocer el primer decimal de la a_w , si queremos obtener datos para estudios microbiológicos necesitaremos conocer con exactitud los dos primeros decimales; y si nos introducimos en el ámbito investigador es frecuente encontrar autores que utilizan el tercer decimal. En cualquier caso, existen estudios interlaboratoriales que indican que la precisión en la determinación de la medida experimental de la a_w es de $\pm 0,02$ unidades (Fennema, 1998), por lo que normalmente, a lo sumo, se expresa con dos decimales significativos (Rockland, 1960; Prior, 1979; McCune *et al.*, 1981). No obstante, en investigación puede afinarse más y determinarse la a_w con tres decimales con un error de $\pm 2 \times 10^{-3}$ unidades a_w (Marcos, 1993) e incluso se afirma que hasta cuatro $\pm 1 \times 10^{-4}$ unidades a_w en el rango alto $> 0,99$ (Yang y Cotton, 1996). A temperaturas ambientales la a_w calculada puede ser $< 0,001$ $a_w/^{\circ}\text{C}$ (Ferro Fontán y Chirife, 1981) por lo que la diferencia es ya de centésimas.

Los métodos de medida de la a_w se pueden clasificar, de forma general, en cuatro grupos: métodos basados en propiedades coligativas, métodos de equilibrio en sorción, métodos fundamentados en la higroscopicidad de las sales o métodos de

instrumental higrométrico (Rahman, 1995).

a) Métodos basados en propiedades coligativas.

Como *propiedades coligativas* de una disolución se consideran aquellas que dependen únicamente del número de partículas de soluto presente en la solución, sin atender a la naturaleza de estas partículas. Entre ellas se encuentran los cambios en la presión de vapor del solvente, la modificación de los puntos de ebullición y de congelación (punto crioscópico), y la presión osmótica. Por tanto, la medida del descenso de la presión de vapor en el alimento respecto a la del agua pura constituye un método a incluir dentro de este grupo. Otras prácticas habituales calculan la a_w mediante operaciones como determinar el aumento del punto de ebullición de un alimento problema respecto al agua pura, o del mismo modo la determinación del punto crioscópico constituye un método bastante estudiado y utilizado (Rahman, 1995). El punto crioscópico es aquel momento en que una sustancia cambia de estado líquido a sólido; en sustancias puras como el agua este punto es constante, pero en soluciones binarias o múltiples como en los alimentos en general la concentración de los sólidos solubles del alimento aumenta en el agua no congelada remanente, estableciéndose así un punto crioscópico más bajo para cambios de fase adicionales. Es decir, el punto de congelación será inferior al del agua y variable. Cuantificando la modificación del punto crioscópico podemos calcular la a_w , además resulta necesario para procesos de concentración por congelación, ya que hay sustancias como las uvas que tienen componentes termolábiles que al realizar una concentración por destilación se pierden y restan calidad al producto final. Por otro lado, nos permite detectar una de las prácticas fraudulentas más comunes en la producción de la industria láctea, como es la adición de agua con el objeto de aumentar su volumen.

Estas cuestiones establecen la base científica de un instrumento ampliamente distribuido en los laboratorios de análisis de alimentos, el *crióscopo*. La determinación crioscópica de la a_w de los líquidos se ha efectuado determinando el punto de congelación incipiente usando un crióscopo estándar (Gerber[®]) con termómetro calibrado cuya escala de +0,40 a -1,23 se encuentra dividida en centésimas de grado (0,01 °C) que permiten calcular la a_w con 4 decimales.

b) Métodos basados en el equilibrio de sorción.

Consisten en la exposición de la muestra, manteniendo la temperatura constante, a distintas atmósferas con diferentes humedades relativas (HRE) controladas, hasta alcanzarse el equilibrio de sorción. Más concretamente, empleando un método de este tipo, se provoca un flujo bidireccional de agua entre el ambiente y la muestra hasta llegar al equilibrio, donde se considera que la a_w de la muestra será igual a la HRE del ambiente. Este grupo de métodos está es ampliamente utilizado para la obtención experimental de isotermas de sorción de humedad en alimentos, y más concretamente, como se verá más adelante, ha sido el de elección para el desarrollo experimental de este trabajo.

Una de las ventajas que más comúnmente se le otorga es su simpleza, motivo por el cual es uno de los más empleados, pero presenta ciertas desventajas como la lentitud de equilibrado que pueden presentar ciertos alimentos, llegando incluso a tardar semanas para algunas muestras; otra desventaja es la posibilidad del crecimiento microbiano (hongos, bacterias) en muestras equilibradas a humedades relativas elevadas. Diferentes autores han introducido variaciones en el sistema que tratan de minimizar estas desventajas, o eliminar los riesgos, de modo que existen numerosas referencias bibliográficas que recogen modificaciones del método original con la finalidad de acortar el tiempo de equilibrado (Marcos Esteban, 1996; 1997; 2002). Uno de ellos, el presentado por Argüelles (Argüelles, 2005) relaciona la pendiente del primer tramo de la curva del incremento de masa total frente al tiempo, cuando se equilibra una muestra con agua destilada, con la a_w de la muestra. Este método tiene la ventaja de acortar enormemente los tiempos necesarios para poder conocer la a_w del producto, no siendo necesario alcanzar el equilibrio muestra-ambiente.

Por otra parte, para eliminar el problema del crecimiento de microorganismos varios autores han incorporado al sistema pequeñas cantidades de compuestos antifúngicos o antimicrobianos como timol o tolueno, cuando las humedades relativas son superiores al 70%, en condiciones que no interfieran el proceso de sorción (Menkov, 2000; McMinn y Magee, 2003; Moreira *et al.*, 2010).

c) Método basado en la higroscopicidad de las sales.

Está basado en el hecho de que el vapor de agua condensará en un cristal de sal solo en una atmósfera que tenga una humedad relativa mayor que una cierta humedad

crítica característica de cada sal. Se puede estimar la HRE, aunque no de una manera muy precisa, observando el cambio de color de ciertas sales en el espacio de cabeza sobre una muestra (Rahman, 1995).

d) Instrumentos higrométricos.

Se basan en la determinación de la humedad ambiente en el espacio de cabeza sobre la muestra problema de un sistema cerrado en equilibrio, mediante el empleo de un higrómetro. De entre los higrómetros que se pueden usar están los basados en el punto de rocío, de escarcha, temperatura del bulbo seco y húmedo, expansividad de un material, la resistencia eléctrica o la capacitancia de un material (Rahman, 1995). Estos higrómetros permiten el desarrollo de equipos sencillos de medida como los higrómetros de punto de rocío, en los que el ojo humano es sustituido por sistemas automáticos. En el desarrollo del trabajo experimental de esta tesis doctoral se ha empleado un *higrómetro de punto de rocío*, modelo CX-1 (Decagon Devices, Inc.). Los detalles inherentes al uso de este aparato se encuentran descritos en la sección de *material y métodos*.

Igualmente, en ocasiones, y con la finalidad de contrastar resultados obtenidos previamente mediante el uso de otros métodos, y para medir la a_w de sólidos (y líquidos no medible crioscópicamente), se ha utilizado un psicrómetro termoelectrico (también llamado termopar o termocupla) *SC-10 (Thermocouple Psychrometer / NT-3 Nanovolt-Thermometer System)* suministrado por Decagon Devices, Inc. (D/D), Pullman, WA, debidamente calibrado para hallar la constante psicrométrica. El termopar está constituido por la unión de dos filamentos, de unos 25 μm de diámetro, de *cromel* y *constantan* revestida por una diminuta bola de cerámica mojada que da la temperatura del bulbo húmedo con gran precisión ($1,7 \times 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}$), siendo la exactitud del bulbo seco de 0,1 $^\circ\text{C}$. El sistema acoplado nanovoltímetro/termómetro mide la depresión del bulbo húmedo (en μV) y la temperatura de la muestra (en 0,1 $^\circ\text{C}$) a partir de las cuales se computan las constantes psicrométricas de las referencias estándar y, seguidamente, la a_w de las muestras problema. En la parte alta del espectro ($a_w > 0,970$) las lecturas son de la máxima exactitud ($\pm 0,0001$ unidades a_w) si bien tarda en alcanzarse unos 30 minutos el equilibrio térmico y de presión de vapor, mientras que a valores más bajos las lecturas son más rápidas, de unos minutos, y menos exactas ($\pm 0,005$ unidades a_w). El

rango térmico operativo del instrumento es de 0 a 50 °C, y cubre todo el espectro de a_w . El nanovoltímetro NT-3 ha sido actualizado incorporándole una unidad microcontroladora que proporciona directa y automáticamente las lecturas.

1.1.6.3. Aplicaciones y usos.

La experiencia muestra que la estabilidad, la seguridad y otras propiedades del alimento se pueden predecir de forma más fiable a partir de la a_w que del contenido en agua. Por ello, este parámetro es ampliamente utilizado por investigadores en ciencia y tecnología de los alimentos, y en la industria alimentaria, con aplicaciones importantes en seguridad alimentaria, en estabilidad de alimentos, y con implicaciones microbiológicas importantes.

En la actualidad, las determinaciones de la actividad del agua se han convertido en una práctica rutinaria en los laboratorios de análisis de alimentos. Esto resulta de un reconocimiento creciente de la importancia de la a_w caracterizando el estado del agua en los alimentos, es decir, su disponibilidad para cambios biológicos, físicos y químicos (van den Berg y Bruin, 1981).

Se ha demostrado que la a_w es un factor clave para el crecimiento microbiano, producción de toxinas y resistencia al calor de los microorganismos. En general, y tal y como puede observarse en la Tabla 3, el límite inferior de actividad de agua para el crecimiento microbiano es de 0,91 para la mayoría de las bacterias, 0,87 para la mayoría de las levaduras y 0,80 para la mayoría de hongos (Martínez *et al.*, 1998). No obstante, y puesto que al contemplar microorganismos no mesófilos estos límites son algo diferentes (siendo en la mayoría de los microorganismos extremófilos, de 0,75 bacterias halófilas, 0,65 mohos xerófilos y 0,60 para las levaduras osmófilas). Por debajo de 0,60 no hay metabolismo microbiano ni peligro de formación de micotoxinas. Tanto es así que a una $a_w < 0,6$, que se corresponde con un potencial del agua de -68 MPa, macromoléculas vitalmente cruciales como el DNA pierden su función. En consecuencia, el almacenamiento a a_w inferiores a 0,60 protege los alimentos de las reacciones de degradación, puesto que no sólo se paraliza el metabolismo bacteriano, sino que las enzimas del alimento también son inactivadas (Ahmat *et al.*, 2014).

Tabla 3. Potencial para el crecimiento de microorganismos en alimentos a diferentes valores de a_w .

Intervalo de a_w	Microorganismos generalmente inhibidos por la mínima a_w del intervalo	Alimentos generalmente dentro de este intervalo de a_w
1,00-0,95	<i>Pseudomonas</i> , <i>Escherichia</i> , <i>Proteus</i> , <i>Shigella</i> , <i>Klebsiella</i> , <i>Bacillus</i> , <i>Clostridium perfringens</i> , algunas levaduras	Alimentos altamente perecederos (frescos), frutas, hortalizas, carne, pescado y leche enlatados; salchichas cocidas y panes; alimentos que contienen hasta 7% (p/p) de cloruro sódico o 40 % de sacarosa
0,95-0,91	<i>Salmonella</i> , <i>Vibrio parahaemolyticus</i> , <i>C. botulinum</i> , <i>Serratia</i> , <i>Lactobacillus</i> , algunos mohos, levaduras (<i>Rhodotorula</i> , <i>Pichia</i>)	Algunos quesos (Cheddar, Suizo, Muenster, Provolone), carnes curadas Gamón), algunos zumos concentrados de frutas, alimentos que contienen hasta un 12% (P/p) de cloruro sódico o 55% de sacarosa
0,91-0,87	Muchas levaduras (<i>Candida</i> , <i>Torulopsis</i> , <i>Hansenula</i> , <i>Micrococcus</i>)	Embutidos fermentados (salami), tartas esponjosas, quesos secos, margarina, alimentos que contienen hasta un 15% (p/p) de cloruro sódico o saturados de sacarosa (65%)
0,87-0,80	La mayoría de mohos penicilios micotoxigénicos, <i>Staphylococcus</i> , la mayoría de <i>Saccharomyces (bailii)</i> spp., <i>Debaryomyces</i>	La mayoría de zumos concentrados de fruta, leche condensada, jarabe de chocolate, jarabes de arce y fruta, harina, arroz, legumbres con un contenido en humedad de 15-17%, tarta de fruta; jamón estilo campestre, dulces de caramelo
0,80-0,75	La mayoría de las bacterias halofílicas, aspergilos micotoxigénicos	Confitura, mermelada, mazapán, frutas glaseadas, algunos confites (nubes)
0,75-0,65	Mohos xerofílicos (<i>Aspergillus chevalieri</i> , <i>A. candidus</i> , <i>Wallemia sebi</i>) <i>Saccharomyces bisporus</i>	Hojuelas de avena del 10% de contenido en humedad; turrónes granulados, dulce de azúcar, confite (nubes), gelatina, melazas, azúcar de caña sin refinar, algunas frutas desecadas, frutos secos
0,65-0,60	Levaduras osmofílicas (<i>Saccharomyces rouxii</i>), algunos mohos (<i>Aspergillus echinulatus</i> , <i>Monascus bisporus</i>)	Frutas desecadas con contenido en humedad del 15-20%, arropías y caramelos, miel
0,60-0,50	No hay proliferación microbiana	Pasta con un contenido en humedad del 12%, especias con un contenido en humedad del 10%
0,50-0,40	No hay proliferación microbiana	Huevos enteros en polvo con un contenido en humedad del 5%
0,40-0,30	No hay proliferación microbiana	Bizcochos, galletas, cortezas de pan, etc. con un contenido en humedad del 3-5%
0,30-0,20	No hay proliferación microbiana	Leche entera en polvo con un contenido en humedad del 2-3%; hortalizas desecadas con un contenido en humedad del 5%; copos de maíz con un contenido en humedad del 5%; bizcochos y galletas estilo campestre

Fuente: Beuchat (1981).

Teniendo en cuenta las consideraciones citadas, la a_w se revela como una importante herramienta para el manejo de aspectos microbiológicos en los alimentos, permitiendo al operador económico de la industria alimentaria innovar mediante la formulación y desarrollo de nuevos productos en alimentos que necesitan del concurso de microorganismos en alguna fase de su elaboración, sin descuidar el cumplimiento de normativas y legislación existentes. Además, en cualquier tipo de alimentos resulta crucial para valorar la estabilidad y la vida útil del producto, sin olvidar que la modificación de la a_w es una práctica habitual para evitar el desarrollo de gérmenes patógenos y productores de toxinas, por lo que es un importante índice a tener en cuenta en relación con la Seguridad Alimentaria. De hecho, en el diseño de sistemas de autocontrol y Análisis de Peligros y Puntos Críticos de Control (APPCC) es uno de los principales factores intrínsecos a controlar (Mortimore y Wallace, 1996), siguiendo probablemente en importancia a la temperatura, que indiscutiblemente es el primer factor extrínseco (Karel, 1975).

Por tanto, estas cuestiones resultan de vital importancia en alimentos que requieren el concurso de determinados microorganismos para obtener características deseadas en el producto final, de modo que se puede ajustar tecnológicamente la a_w para seleccionar un tipo de microorganismo concreto. Por ejemplo, en la industria es una práctica habitual colocar determinados productos cárnicos en ambientes con la humedad controlada para favorecer el desarrollo fúngico superficial, de microorganismos concretos, que condiciona la aparición de compuestos aromáticos deseables. Por el contrario, la aparición de determinados microorganismos no deseados supone un fracaso tecnológico y condiciona la no conformidad del producto final, bien por desviación de las características programadas para el alimento, bien por la pérdida de la estabilidad del producto, o incluso el compromiso de la seguridad alimentaria en el caso del desarrollo de gérmenes patógenos o productores de toxinas.

Desde el punto de vista microbiológico, es razonable poder dividir los alimentos en tres categorías en base a su a_w (Duckworth *et al.*, 1976; Vidal y Bornhardt, 1991), si bien estos límites pueden fluctuar (Gómez y Fernández-Salguero, 1992, 1993; Fernández-Salguero *et al.*, 1993; Gómez *et al.*, 1993; Fernández-Salguero *et al.*, 1994):

- Alimentos de alta humedad (HMF o AHA), cuya a_w es mayor de 0,90.

- Alimentos de humedad intermedia (IMF o AHI), con a_w entre 0,60 y 0,90.
- Alimentos de baja humedad (LMF o AHB), cuya a_w es menor de 0,60.

La acción de los microorganismos es muy importante en los HMF, entre los que se encuentran los alimentos frescos, que son altamente perecederos por múltiples causas, mientras que en los IMF sólo la acción de ciertos tipos de microorganismos (extremófilos) es relevante, y experimentan modificaciones debido a reacciones químicas y enzimáticas; en los LMF sólo tienen lugar procesos físicos y químicos, pero no microbianos, puesto que en estas condiciones de a_w el crecimiento microbiano es imposible (Vidal y Bornhardt, 1991).

Además de estas cuestiones puramente microbiológicas, ciertas propiedades termodinámicas como el punto de congelación, punto de ebullición y calor de sorción también pueden predecirse a partir de la a_w (Rahman y Labuza, 2002). Asimismo, las reacciones químicas y bioquímicas que se producen en el alimento también se ven influenciadas por este parámetro, de modo que condiciona la estabilidad química y bioquímica del mismo. Entre las reacciones más representativas que participan en el deterioro de los alimentos podemos citar las ocasionadas a la acción de las enzimas existentes en el mismo, la reacción de Maillard o pardeamiento no enzimático, y la oxidación lipídica, reacciones todas ellas que pueden determinar la alteración del alimento sin el concurso de los microorganismos.

De la misma forma, cabe señalar que el manejo que se haga sobre el contenido de agua y la a_w determinará las características nutricionales y organolépticas del producto. Igualmente condicionará algunas propiedades físicas, de modo que al variar la a_w pueden producirse cambios en la textura, y migraciones de humedad dentro del producto, lo que puede determinar la aparición de presentaciones indeseables en el producto expuesto al consumidor que provoquen su rechazo, como por ejemplo, fenómenos de apelmazamiento. Se tiene que tener en consideración que algunos alimentos contienen componentes con distintos niveles de a_w , como dulces con relleno de crema o cereales con frutas secas. Los cambios de textura no son deseables, y se suelen producir como resultado de la migración de humedad entre los multi-componentes. La humedad migrará desde la región de a_w alta a la región de a_w más baja, así por ejemplo, la humedad que migre desde una fruta seca de mayor a_w al cereal de

menos a_w causará que la fruta se torne dura y seca mientras que el cereal se tornará blando. En relación con estos fenómenos, se puede señalar la importancia de tener en cuenta este parámetro para detectar las necesidades de envasado, incluyendo la elección del material y el formato del mismo, para así establecer las condiciones de almacenamiento más adecuadas para un determinado alimento, aunque como se describirá más adelante es preferible el empleo de las isothermas de sorción de humedad para este particular.

Hasta ahora se han considerado un buen número de factores que se influncian de manera directa por la a_w . Todos ellos repercuten en la calidad final, seguridad y vida útil del producto. Por ello, puede resultar de gran utilidad la confección de *mapas de estabilidad* en el que se consideren de forma conjunta todos estos factores.

1.2. Isothermas de sorción de humedad (ISH).

A la relación entre el contenido en humedad en el equilibrio (m , expresado en masa de agua por unidad de masa de materia seca) de un alimento y su actividad del agua (a_w), en condiciones de temperatura constante, se denomina *isoterma de sorción de humedad* (Labuza, 1968). Se presentan de forma habitual en forma de representaciones gráficas, en las que la a_w ocupa el eje de abscisas (Figura 7). Cada alimento posee su isoterma propia y característica, que explica el comportamiento de las transferencias de materia acuosa entre el alimento y el ambiente circundante. Es más, estudiando el tipo de alimento objeto del presente trabajo, no sólo cada cereal posee su isoterma característica, sino que hay descritas diferencias estadísticamente significativas entre diferentes variedades de trigo (Sun y Woods, 1994). Ya en 1957 Scott indicó que “las ISH de diferentes muestras de productos similares varían lo suficiente como para que los mismos contenidos de agua tengan valores de a_w significativamente diferentes. Además, no siempre se aprecia que pequeños cambios en los contenidos de agua pueden causar grandes cambios en la a_w . Por ejemplo, para un arroz pulido con un 15% de agua la a_w es 0,71, mientras que si aumentamos su contenido acuoso hasta un 16% su a_w es

0,78, alterándose en estas nuevas condiciones en dos o tres semanas mientras que a a_w de 0,71 sería estable durante meses, por lo que un error del contenido en humedad del 1% podría ser crítico (Marcos Esteban, 2002).

Si se analiza en mayor profundidad el comportamiento del agua en los alimentos, con la finalidad de facilitar la comprensión del significado y utilidad de las ISH, resulta útil compartimentar una isoterma cualquiera (que abarque la totalidad del rango de a_w) en tres zonas bien diferenciadas (Figura 7, Tabla 4). La primera, con valores de a_w inferiores a 0,25 aproximadamente, comprende el contenido en agua del alimento más fuertemente absorbida y por lo tanto más inmóvil, agua absorbida a sitios polares accesibles por interacciones agua-ión o agua-dipolo. Éste agua no se comporta como solvente y actúa simplemente como parte integrante del sólido. El límite de mayor humedad de esta zona de la isoterma corresponde al contenido de *humedad monocapa* del alimento, constituyendo la cantidad de agua necesaria para formar una monocapa sobre los grupos altamente polares y accesibles de la materia seca. En otro sentido, el valor monocapa corresponde a la cantidad máxima de agua que puede estar muy fuertemente ligada a la materia seca. El agua de esta primera zona constituye una fracción muy pequeña del agua total de un producto alimenticio de alta humedad.

Se puede establecer una segunda zona en la isoterma, con valores de a_w comprendidos entre 0,25 y 0,75 – 0,80, en la que el agua ocupa los sitios vacíos de la primera capa y varias capas adicionales en torno a los grupos hidrofílicos del sólido, designándose *agua multicapa*; ésta se asocia con las moléculas adyacentes en mayor medida por enlaces de hidrógeno agua-agua y agua-soluto. El agua de las dos primeras zonas normalmente supone menos del 5% del agua de un producto alimenticio de alta humedad.

El agua restante aparece en la tercera zona de la isoterma, comprendiendo los valores de a_w hasta la unidad. Es el agua menos fuertemente ligada y más móvil a nivel molecular de los alimentos y se designa *agua de la fase masiva* o *agua libre*. Este agua tiene propiedades similares a las del agua de una solución salina diluida, es utilizable como solvente, suficientemente abundante y normal como para permitir que ocurran rápidamente las reacciones químicas y el crecimiento microbiano. Esta fracción, en un producto alimenticio de alta humedad, asciende a más del 95 % del agua total (Reid y

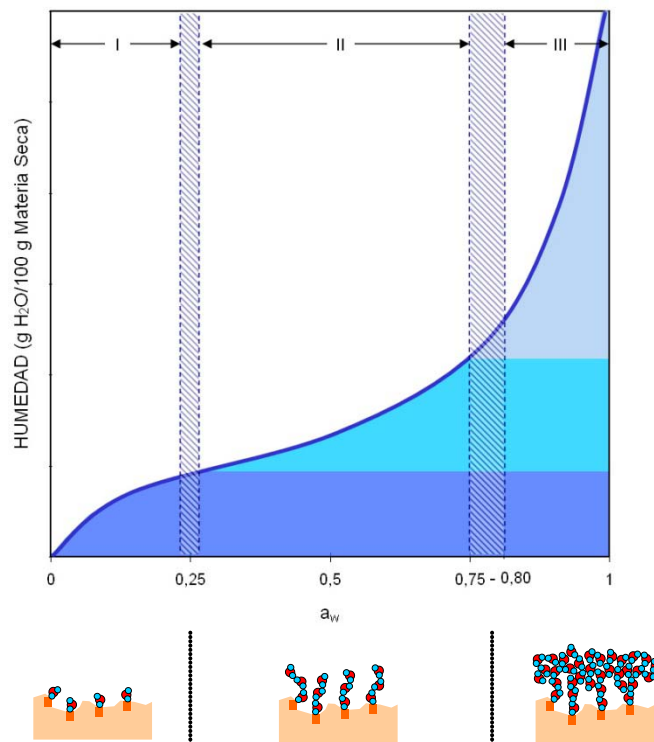




Figura 7. Isoterma de sorción de humedad mostrando las tres zonas (fuera de escala) identificables con los tres comportamientos del agua en el alimento.  representa una molécula de H₂O, y  los sitios activos del alimento para interaccionar con el agua (adaptado de Damodaran *et al.*, 2010 y Furmaniak *et al.*, 2009).

Fennema, 2010).

Por otro lado, las fronteras de separación de las tres zonas de la isoterma no pueden establecerse con exactitud, por lo que cabe señalar que el agua puede intercambiarse dentro de y entre zonas, con la posible excepción del agua constitucional. Es más, aunque la adición de agua a un material desecado puede alterar algo las propiedades del agua que ya está presente como ocurre en los procesos de disolución e hinchamiento de la matriz, conceptualmente parece útil considerar que el agua de la zona I permanece casi constante al añadir el agua de la zona II, y que el agua

Tabla 4. Tipos de agua de los alimentos (adaptado de Fennema, 1993).

Propiedades	<i>Agua vecinal</i>	<i>Agua multicapa</i>	<i>Agua de la fase masiva</i>	
			Libre	Atrapada
Descripción general	Agua que interactúa fuertemente con sitios hidrofílicos específicos de constituyentes no acuosos por asociaciones agua-ion y agua-dipolo; cuando este tipo de agua alcanza su máximo nivel, es suficiente para cubrir con una capa simple los grupos fuertemente hidrofílicos accesibles de los constituyentes no acuosos; también incluye el agua presente en microcapilares (<0,1 µm de diámetro)	Agua que ocupa los restantes sitios de la primera capa y forma varias capas adicionales en torno a grupos hidrofílicos de constituyentes no acuosos; predominan los enlaces de hidrógeno agua-agua y agua-soluto.	Agua que ocupa posiciones más alejadas de los constituyentes no acuosos; predominan los enlaces de hidrógeno agua-agua; tiene propiedades similares a las del agua de soluciones salinas diluidas; su flujo macroscópico se halla impedido	Agua que ocupa posiciones más alejadas de los constituyentes no acuosos; predominan los enlaces de hidrógeno agua-agua; tiene propiedades similares a las del agua de soluciones salinas diluidas, excepto que 'su flujo macroscópico está impedido por la matriz de gel o tejido
Punto de congelación comparado con el agua pura	Incongelable a -40 °C (ligada)	La mayoría incongelable a -40 °C (ligada); el resto congelable con un punto de congelación grandemente reducido	Congelable pero con ligera a moderada reducción del punto de congelación	Congelable pero con ligera a moderada reducción del punto de congelación
Capacidad solvente	Nula	Ligera a moderada	Grande	Grande
Movilidad translacional (nivel molecular)	Grandemente reducida	Ligera a grandemente reducida	Reducida muy ligeramente	Reducida muy ligeramente
Entalpía de vaporización comparada con la del agua pura	Grandemente aumentada	Ligera a moderadamente aumentada	Esencialmente inalterada	Esencialmente inalterada
% del agua total de un alimento de alta humedad (90% H ₂ O, ó 9 g H ₂ O/g materia seca)	0,5 ± 0,4 %	3 ± 2 %	~ 96%	~ 96 %
Zona de la isoterma (figura 7)	El agua de la zona I de la isoterma consta de una diminuta cantidad de agua constitucional y el resto de agua vecinal; el límite superior de la zona I no es nítido y varía algo con el producto y la temperatura	El agua de la zona II de la isoterma consta del agua presente en la zona I más el agua añadida o eliminada dentro de los confines de la zona II; la última es totalmente agua multicapa; los límites de la zona II no son nítidos y varían algo con el producto y la temperatura	El agua de la zona III consta del agua presente en las zonas I y II más el agua añadida o eliminada dentro de los confines de la zona III; en ausencia de geles y estructuras celulares, la última es toda «agua libre»; el límite inferior de la zona III no es nítido y varía algo con el producto y la temperatura	El agua de la zona III consta del agua presente en las zonas I y II más el agua añadida o eliminada dentro de los confines de la zona III; en presencia de geles o estructuras celulares, la última es toda I agua «atrapada»; el límite inferior de la zona III no es nítido y varía algo con el producto y la temperatura
Consecuencias alterativas comunes	Óptima estabilidad global al valor «monocapa» (0,2-0,3 a)	A medida que aumenta el contenido de agua por encima de la porción inferior de esta zona, aumentan las velocidades de casi todas las reacciones	Velocidades rápidas de la mayoría de las reacciones químicas; crecimiento microbiano	Velocidades rápidas de la mayoría de las reacciones químicas; crecimiento microbiano

de la zona II permanece casi constante al añadir el agua de la zona III. Además, resulta interesante puntualizar que la fracción de agua débilmente ligada que existe en un alimento es la que condiciona básicamente la estabilidad del mismo.

Una vez realizado el análisis de los diferentes estados y asociaciones que presenta el agua en las diferentes zonas de las isothermas de sorción de humedad, hay que señalar que es necesario planificar previamente el trabajo de laboratorio necesario para construir estas gráficas, puesto que éstas pueden obtenerse de dos maneras. Si colocamos la muestra completamente desecada en varias atmósferas con humedades relativas crecientes, registrando la ganancia en peso de la muestra una vez alcanzado el equilibrio en cada una de ellas, obtendremos la *isoterma de adsorción*. Si por el contrario optamos por equilibrar la muestra colocándola en la atmósfera de mayor contenido de humedad, adquiriendo ésta por tanto el contenido en humedad más alto en el rango estudiado, y procedemos a partir de aquí a colocarla en varias atmósferas con humedades relativas decrecientes, obtendremos la *isoterma de desorción* (Al-Muhtaseb *et al.*, 2002). Es importante puntualizar que en la literatura científica disponible se emplea abundantemente en este contexto el término “*sorción*”, trasladado de forma directa del término inglés “*sorption*”; éste es aplicable tanto a adsorción como a desorción.

1.2.1. Histéresis.

Resulta esencial señalar que los procesos de adsorción y desorción no son totalmente reversibles, es decir, la isoterma de adsorción de humedad de un determinado alimento no es necesariamente superponible a la isoterma de desorción de humedad del mismo alimento. A este fenómeno se le conoce como *histéresis* (Figura 8), y comúnmente se expresa en forma de que a una a_w determinada, el contenido acuoso del alimento durante la desorción será mayor que durante la resorción (Caurie, 2007).

La histéresis es una característica importante del comportamiento de los distintos alimentos, y proporciona información que no está disponible analizando las isothermas de adsorción o desorción de manera individual (Wolf *et al.*, 1972). Este fenómeno tiene una importante repercusión termodinámica, y es que impide el cálculo exacto de funciones termodinámicas complejas como la entalpía y la entropía del agua asociada a

los alimentos, ya que la histéresis es una manifestación de irreversibilidad. La histéresis está asociada a la naturaleza y estado fisicoquímico de los componentes del alimento.

La magnitud de la histéresis, la forma de las curvas, y los puntos de iniciación y terminación del *asa de histéresis*, puede variar considerablemente dependiendo de diversos factores: naturaleza del alimento, cambios físico-químicos derivados del proceso de deshidratación o rehidratación, temperatura, velocidad de desorción, cantidad de agua eliminada durante la desorción, etc. El efecto de la histéresis en los alimentos se puede considerar importante, aún siendo relativamente pequeño en magnitud. Refleja una medida de la dificultad de movimiento del agua como consecuencia de la reorganización estructural y conformacional en el alimento, ya que altera la accesibilidad de los puntos de sorción que son energéticamente favorables. La trascendencia de la histéresis se manifiesta por las implicaciones tanto teóricas como prácticas con respecto a los alimentos. Las implicaciones teóricas abarcan desde aspectos generales de la irreversibilidad del proceso de sorción hasta la validez de las funciones termodinámicas derivadas de este tipo de sistema (Chenoll, 2008). Las implicaciones prácticas se relacionan con el efecto de la histéresis en el deterioro químico y microbiológico y con su importancia en alimentos de humedad baja e intermedia (Kapsalis, 1987). En consecuencia, este fenómeno puede usarse como índice de la calidad de un alimento, ya que una mayor histéresis indica una estabilidad reducida y la ausencia de histéresis indica que se ha mejorado la estabilidad en alimentos almacenados (Wolf *et al.*, 1972).

Se han emitido muchas hipótesis para explicar el fenómeno de histéresis de las isothermas de sorción, la mayoría de ellas cualitativas (Kapsalis, 1987; Karel, 1988), de modo que se recurre con frecuencia a explicaciones relacionadas con fenómenos de hinchamiento de matriz, quimisorción, transiciones de fase, aparición de dominios locales metaestables, presuntas barreras de difusión, fenómenos de capilaridad, y el hecho de que los estados de no equilibrio llegan a ser cada vez más persistentes a medida que se reduce la temperatura (Reid y Fennema, 2010); no obstante, existen autores que emiten hipótesis que permiten un enfoque cuantitativo. De este modo, Yang y colaboradores atribuyen el fenómeno de histéresis a una redistribución de la masa de agua existente inherente a la modificación de las condiciones termodinámicas del sistema, al tiempo que basándose en esta suposición desarrollan un modelo matemático

para cuantificar el asa de histéresis (Yang *et al.*, 1997).

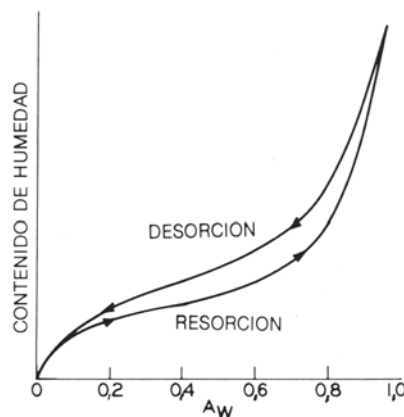


Figura 8. Fenómeno de Histéresis de las isotermas de sorción (Damodaran *et al.*, 2010).

Sin embargo, aún queda por formular una explicación definitiva para este fenómeno. Lo que parece estar claro es que determinados procesos y cambios fisicoquímicos en los alimentos suceden de diferente forma según los estudiemos durante la adsorción o la desorción. Por ejemplo, la oxidación de los lípidos en carne escurrida de pollo y cerdo a valores de a_w en el rango de 0,75 – 0,84, discurre mucho más rápidamente si las muestras son ajustadas a la a_w deseada por desorción que por adsorción (Labuza *et al.*, 1972). El mismo autor afirma que para detener el crecimiento de determinados microorganismos, la a_w del producto deberá ser significativamente inferior si se prepara por desorción, que si se prepara por adsorción. Esto es debido, según la hipótesis a que las muestras de mayor humedad tendrán menor viscosidad (las muestras de desorción contienen más agua a una a_w dada que las muestras de resorción), que a su vez facilitará mayor movilidad catalítica, mayor exposición de sitios catalíticos por la hinchazón de la matriz, y difusión algo mejorada del oxígeno en comparación con la muestra de menor humedad (resorción).

Se han propuesto diferentes hipótesis para explicar el fenómeno de histéresis. Algunas sugieren que esta se encuentra limitada a la región de condensación capilar de la isotermas; esto es, a altas a_w . Sin embargo, este fenómeno se produce en ocasiones en materiales de los cuales se cree que carecen de poros o capilares como el jabón o el grafito y, además, aparece con frecuencia en todo el rango de la isoterma (Caurie, 2007). En este caso concreto, el fenómeno de condensación se confunde con la

adsorción física debido a que la teoría elemental de la condensación capilar no tiene en cuenta la acción específica de las energías de superficie, que actúan en el caso de la histéresis. Por otro lado, en polímeros, esta parece depender de la relajación de las fuerzas cohesivas dentro de la matriz adsorbente, lo que significa que el sustrato estaría en forma diferente durante la adsorción que durante la desorción (Brunauer *et al.*, 1940).

En la descripción de las isothermas de adsorción en un rango de humedad limitado se han utilizado con éxito varias ecuaciones, sin embargo, ninguna lo ha descrito teniendo en cuenta el fenómeno de histéresis. Así, Caurie (1981) propuso que la forma de una isoterma depende de las energías de superficie del adsorbente, reproduciendo la forma de los tipos I a IV de isothermas de Brunauer (Figura 9) (Brunauer *et al.*, 1940) por orden creciente de energía a partir de un simple conjunto de datos de isothermas, usando una ecuación desarrollada por él mismo (Caurie, 1981). En consecuencia, los gráficos de isothermas con bajas energías de superficie descendían por debajo de aquéllas con altas energías de superficie, y que las últimas además tenían alta capacidad de sorción. Esta ecuación, se ha rederivado hacia una ecuación de adsorción unimolecular (Caurie, 2005a) con el objetivo de explicar el fenómeno de histéresis en alimentos. Dentro del bucle de histéresis, Caurie (2007) observó que la energía de atracción intermolecular bajo condiciones isobaras o isostéricas es siempre mayor para la isoterma de desorción que para la isoterma de adsorción.

También se ha señalado que la aparición de micro grietas y fisuras en la matriz adsorbente, consecuente con la relajación de las fuerzas de cohesión y de ruptura por adsorción progresiva de agua, exponen sitios adicionales que adsorben humedad a un nivel de energía superficial al volver a bajas a_w , exhibiendo los diferentes tipos de histéresis (Caurie, 2007). Por otro lado, la composición del alimento, la temperatura de las isothermas y las condiciones de almacenamiento afectan a la histéresis de sorción de vapor de agua. También se han encontrado (Wolf *et al.*, 1972) pautas diferentes para histéresis en isothermas de manzana, cerdo y arroz, alimentos con elevados contenidos en azúcares, proteína y almidón, respectivamente. En aquellos alimentos ricos en azúcar o pectinas, no se presenta histéresis para $a_w > 0,65$, sino fundamentalmente en la región de la monocapa. Sin embargo, los alimentos ricos en proteína presentan histéresis moderada a a_w a partir de 0,85, zona coincidente con la región de condensación capilar. Finalmente, aquellos alimentos ricos en almidones presentan una gran asa de histéresis,

con máximos para a_w cercanas a 0,7 (Rahman y Labuza, 2002). Como consecuencia de lo descrito anteriormente, la magnitud de los fenómenos de histéresis, el efecto que sobre estos ejerce la temperatura y su reflejo en la a_w varía, sobre todo, en los alimentos desecados.

1.2.2. Tipos de isotermas de sorción de humedad (ISH).

Puesto que las isotermas de sorción de humedad se encuentran fuertemente condicionadas por diferentes factores físicoquímicos y ambientales, es lógico deducir que existen varios tipos de ISH. Brunauer *et al.* en 1940, clasificaron las isotermas de sorción de agua en cinco tipos generales (Figura 9). Esta clasificación es aún hoy en día uno de los métodos de clasificación más ampliamente utilizados.

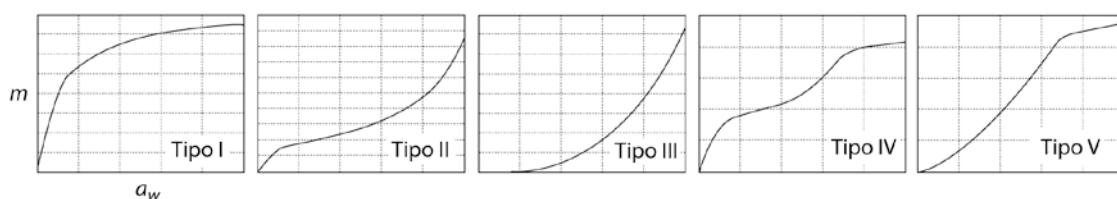


Figura 9. Tipos de isotermas de Van der Waals propuestos por Brunauer *et al.* (1940) (adaptado de Rahman *et al.*, 2009).

La isoterma de tipo I es la de Langmuir, pero reviste escaso interés dado que no es frecuente su aparición en alimentos. Por el contrario, la de tipo II aparece abundantemente en muchos alimentos, y como puede apreciarse posee forma sigmoidal (nótese que las ISH de la mayoría de los alimentos poseen forma no lineal). Las de tipo III se muestran en alimentos ricos en componentes solubles en agua, como por ejemplo azúcares (Rao y Rizvi, 1995), de modo que aparecen frecuentemente en frutas. Los tipos II y III se encuentran fuertemente relacionados con los tipos IV y V, excepto porque la máxima adsorción se produce a a_w inferiores a la presión de vapor máxima característica (ver figura 9); éstos dos últimos tipos se corresponden a isotermas de productos porosos, en los que la meseta de las curvas está asociada a la saturación capilar (Martínez *et al.*, 1998).

No obstante, la modificación de las propiedades naturales de algunos alimentos mediante la aplicación de diferentes operaciones básicas habituales en tecnología de alimentos, determina la aparición de comportamientos extraordinarios en las ISH, originando formas especiales. De este modo, y a modo de ejemplo, al estudiar la sorción de humedad en alimentos salazonados aparecen formas anómalas que difícilmente pueden adaptarse a uno de los tipos descritos anteriormente. En este caso en particular, la modificación de las propiedades naturales de sorción del alimento es debida fundamentalmente al concurso de la sal adicionada, ya que modifica en mayor o menor medida la interacción de la matriz insoluble con la humedad, posiblemente debido a modificaciones en la estructura molecular de las proteínas, y a la propia contribución de la sal, que se asocia directamente con las moléculas de agua compitiendo por ella con otros componentes del alimento, y en diferente medida según la a_w a la que nos encontremos, pues ésta determinará incluso un aumento de humedad sin modificación de la a_w mientras se produce el cambio de fase, de cristalino a solubilizado, de la sal. Todos estos factores hacen muy difícil estudiar de forma cuantitativa la sorción de este tipo de alimentos, aunque varios investigadores han desarrollado y aplicado con éxito modelos matemáticos para explicar estos fenómenos (Figura 10) (Fito *et al.*, 2001; Argüelles, 2005; Martín-Santos *et al.*, 2009a).

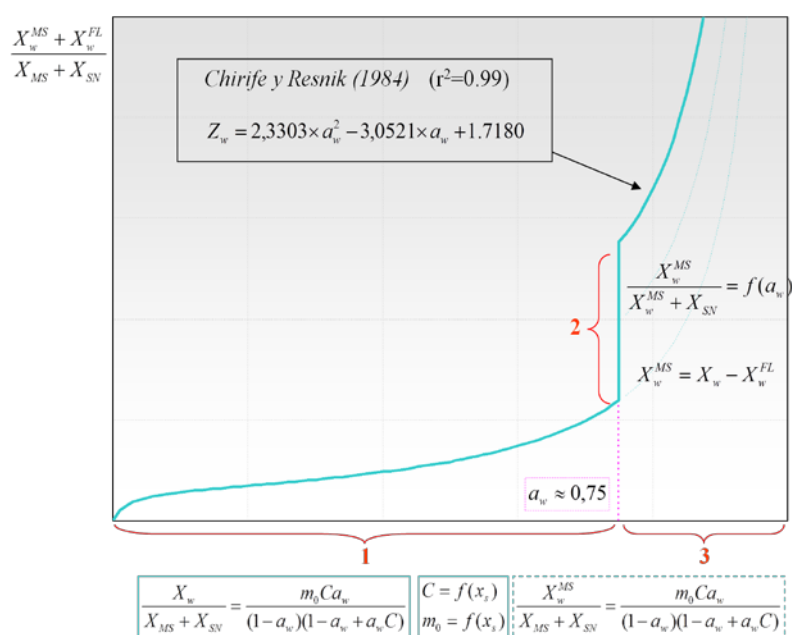


Figura 10. Isoterma característica de un producto alimentario salazonado según el modelo de Fito *et al.* 2001 (Martín-Santos *et al.*, 2009a).

1.2.3. Calor isostérico.

Las moléculas de agua que concursan en los fenómenos de adsorción y desorción de humedad que se producen en un sistema alimentario modifican directamente el balance de materia, aunque en un sistema cerrado no se altere de forma global, pero igualmente modifican sustancialmente el balance de energía del sistema, toda vez que en la mayoría de los casos el intercambio de moléculas de agua entre el alimento y la atmósfera circundante exige un cambio de fase que necesita el concurso de una cantidad de energía variable en función de las condiciones ambientales del sistema, y del alimento en particular del que se trate. Una consideración en mayor profundidad de estos aspectos exige un análisis termodinámico de los procesos de sorción.

Por otro lado, el conocimiento de las propiedades termodinámicas de los alimentos resulta esencial para un diseño correcto y eficiente de las operaciones básicas utilizadas en la industria alimentaria, sobre todo en la desecación y rehidratación, procedimientos éstos muy comunes en muchos alimentos manufacturados a partir del trigo. Además, se hace imprescindible un conocimiento detallado de los cambios estructurales y organolépticos que pueden producirse en el alimento como consecuencia de la aplicación de estos procesos tecnológicos, prestando especial atención a los parámetros termodinámicos que caracterizan el comportamiento del agua en estos alimentos. En este contexto, el cálculo del consumo energético durante la desecación requiere un conocimiento de la entalpía de sorción de humedad en todo el rango posible de contenidos de humedad del alimento. Sin embargo, el uso de la entalpía de vaporización del agua pura puede proporcionar resultados inexactos (Iglesias y Chirife, 1976a), considerando las diferentes relaciones fisicoquímicas que establece el agua presente en el alimento. Por ésta y otras razones Rizvi y Benado (1984) formularon una expresión para el cálculo del consumo de energía durante la desecación, en función del calor isostérico de sorción y del contenido de humedad. No en vano Bluestein y Labuza (1972) habían sugerido previamente que la estimación del coeficiente de difusión requiere conocer las variaciones que tienen lugar en el calor isostérico de sorción al modificarse el contenido en humedad.

En consecuencia, el *calor isostérico neto* de sorción se revela como un importante parámetro termodinámico, que se define como la diferencia entre el calor

total de sorción en el alimento y el calor de condensación del agua pura a la temperatura del sistema (Tsami *et al.*, 1990; McLaughlin y Magee, 1998; Vega-Gálvez *et al.*, 2006). Este parámetro proporciona información importante acerca del estado del agua presente en los productos alimentarios (Kaymak-Ertekin y Gedik, 2004) y, como se ha señalado previamente, resulta particularmente útil en procesos de desecación y rehidratación. Además posee un interés práctico en el manejo y almacenamiento (Mulet *et al.*, 2002), proporcionando una medida de la estabilidad fisicoquímica y microbiológica de los productos alimenticios sometidos a diferentes condiciones de almacenamiento (McMinn *et al.*, 2007; Martín-Santos *et al.*, 2012).

Por consiguiente, el cálculo del calor isostérico nos ayuda a comprender e interpretar los mecanismos de sorción y las interacciones entre el agua y el alimento. En los procesos de deshidratación representa la energía requerida para romper las fuerzas moleculares entre las moléculas de vapor de agua y la superficie del adsorbente (Rizvi, 1995), y cuando ocurren fenómenos de adsorción de agua corresponde a la energía necesaria para que las moléculas de agua establezcan sus enlaces de unión con el alimento (Vega Gálvez *et al.*, 2006). Es decir, proporciona una medida de la fuerza con la que se unen las moléculas de vapor de agua y los sitios activos de naturaleza polar de unión del adsorbente (Labuza, 1984). Convencionalmente, durante el proceso de sorción, el calor isostérico neto es una cantidad positiva cuando se desprende calor y se vuelve negativa cuando el calor es absorbido (Tsami, 1991). Esto significa que la adsorción es un proceso exotérmico mientras que la desorción lo es endotérmico.

Teniendo en cuenta lo descrito hasta el momento, se deduce la enorme importancia que reviste el conocimiento de la magnitud de este parámetro. A este respecto, el calor isostérico neto puede determinarse principalmente mediante el uso de técnicas de calorimetría diferencial de barrido, de termogravimetría, o mediante la aplicación directa de las isothermas de sorción de humedad (Tsami *et al.*, 1990; Miranda, 2003). Estos autores hacen referencia a la aparición de ciertos inconvenientes, cuando se emplea el primero de estos tres métodos, en base a una falta de la precisión requerida en las condiciones de los experimentos. En cualquier caso, el tercer método es el que se ha adoptado en la elaboración de este trabajo. Al respecto, el estudio de las isothermas de sorción al menos a dos temperaturas proporciona datos termodinámicos sobre el calor de sorción, mediante el uso de la forma integrada de la ecuación de Clausius-Clapeyron

(ecuación [1.9]):

$$\ln \frac{a_{w1}}{a_{w2}} = -\frac{q_{st}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad [1.9]$$

donde a_{w1} y a_{w2} son las actividades de agua del mismo producto correspondientes a las temperaturas T_1 y T_2 , respectivamente, y q_{st} es el calor isostérico neto de sorción (Miranda, 2003).

Si se dispone de datos de sorción de humedad a tres o más temperaturas, como es nuestro caso, se debe optar por una solución gráfica diferente de la ecuación de Clausius-Clapeyron (ecuaciones [1.10] y [1.11]); este procedimiento es posible asumiendo que el contenido de humedad del sistema permanece constante, y que el calor isostérico neto no cambia con la temperatura. Las formas adoptadas:

$$q_{st} = -R \frac{\partial \ln a_w}{\partial (1/T)} \quad [1.10]$$

y

$$q_{st} = Q_{st} - \lambda \quad [1.11]$$

donde a_w es la actividad del agua, q_{st} el calor isostérico neto de sorción (kJ/mol), R la constante universal de los gases ideales (8,3145 J/mol·K), T es la temperatura absoluta (K), Q_{st} el calor isostérico de sorción (kJ/mol), y λ el calor de vaporización del agua pura (kJ/mol de agua).

El procedimiento para la aplicación de estas formas matemáticas se describirá con detenimiento en la sección de *Material y Métodos*.

Una vez resuelto el problema de la determinación de este importante parámetro termodinámico, y puesto que durante la desecación y rehidratación así como durante su almacenamiento en envase no herméticos, el contenido en humedad varía constantemente, resulta particularmente útil calcular el calor isostérico a diferentes contenidos de humedad del alimento, y posteriormente analizar cómo cambia su magnitud. McLaughlin y Magee (1998) determinaron las isothermas de sorción de la patata por medio de cuatro modelos, y como regla general vieron que la humedad disminuía cuando aumentaba la temperatura. También encontraron que los valores del calor isostérico

de sorción aumentaban con el incremento de la temperatura y se ajustaban bien a una relación exponencial empírica.

En este contexto Tsami (1991) observó detenidamente el comportamiento del calor isostérico al variar el contenido de humedad en frutas desecadas, y señaló que, en primer lugar, para humedades muy bajas (menos del 5% en base seca), los valores de q_{st} son muy elevados, lo cual significa que la unión del agua con la superficie del alimento es muy fuerte. Sin embargo, si se produce un pequeño incremento en el contenido de humedad, hasta el 10 %, puede observarse una importante disminución de q_{st} . Para posteriores aumentos de la humedad hasta un 30 ó 40%, la variación de q_{st} es gradual, pero para humedades mayores del 40%, el valor de Q_{st} se aproxima lenta y suavemente al valor del calor de vaporización del agua pura a medida que se incrementa la humedad. Este comportamiento ha sido observado por muchos investigadores, e incluso algunos han señalado que el contenido de humedad de un alimento en el que el calor neto isostérico de sorción alcanza el del calor latente de vaporización del agua pura a menudo se considera como una indicación de la cantidad de agua ligada existente en el alimento (Duckworth, 1972; Wang y Brennan, 1991; Kaymak-Ertekin y Gedik, 2004), ya que el calor isotérico de sorción es una medida de la interacción entre el vapor de agua y el producto alimentario adsorbente (Ayranci *et al.*, 1990).

Teniendo en cuenta lo anterior, y debido a la importancia de este parámetro, otros autores han desarrollado métodos alternativos para calcularlo. De este modo, Caurie (2005a) desarrolló un procedimiento diferente, cuyo protocolo de aplicación se encuentra detallado en la sección de *material y métodos*, y que se ha ensayado igualmente con nuestros resultados experimentales (Martín-Santos *et al.*, 2012).

1.2.4. Dependencia de la temperatura de las ISH.

Puesto que la presión de vapor y, por consiguiente, la a_w es un parámetro dependiente de la temperatura, como puede apreciarse fácilmente en la Figura 11, los procesos de sorción de humedad se encuentran igualmente influenciados por ella, de modo que podemos apreciar cómo las variaciones de temperatura influyen directamente en las isotermas de sorción de humedad (Damodaran *et al.*, 2010), aspecto este recogido en el apartado de *resultados y discusión* observando las gráficas obtenidas. Este efecto

es de gran importancia dado que la mayoría de los alimentos son expuestos a un rango más o menos amplio de temperaturas durante su procesado y almacenamiento, por lo un conocimiento cuantitativo de esta influencia resulta de gran utilidad.

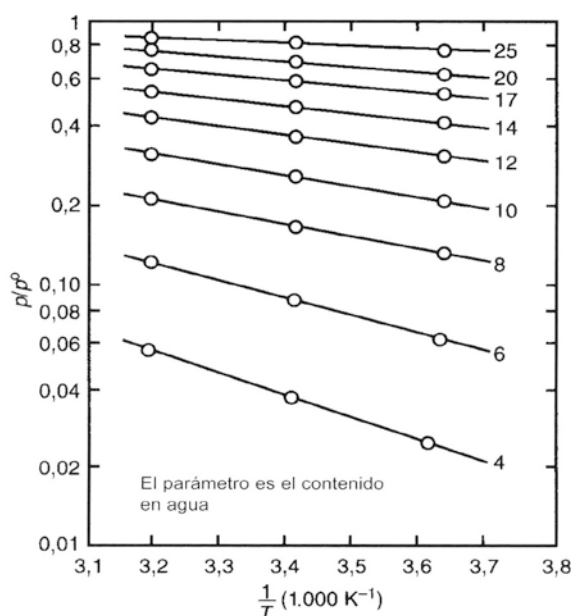


Figura 11. Relación entre la PVR y la temperatura para almidón nativo a diferentes contenidos en agua (g H₂O/g almidón seco). (De van der Berg, y Leniger, 1987) En *Miscellaneous Papers*. Wageningen Agricultural University). Adaptado de Damodaran *et al.* (2010).

De la simple observación de la Figura 11 se deduce que el efecto de la temperatura sobre la presión de vapor no es lineal, sino que muestra una tendencia que más bien podría ser exponencial. Al respecto, aunque algunos autores argumentan la existencia de imprecisiones al asumirlo (Rudzinski *et al.*, 2000), la mayoría de los mismos atribuyen a los fenómenos de sorción de humedad en alimentos cinéticas tipo Arrhenius (Vega *et al.*, 2005; Goula *et al.*, 2008). Es más, algunos modelos matemáticos para isothermas de sorción de humedad ya tienen en cuenta el efecto de la temperatura en su formulación (Sanni *et al.*, 1997; Toğrul y Arslan, 2007), y otros no, como por ejemplo, el modelo de Kuhn (Kim y Bhowmik, 1994). Dado que el modelo matemático más utilizado en alimentos es el de GAB, el estudio de la dependencia térmica de sus parámetros es el que se repite en la literatura científica con mayor frecuencia, y ha formado parte de este trabajo. El procedimiento seguido se encuentra detallado en el apartado de *material y métodos*.

1.2.5. Modelos matemáticos para ISH en alimentos.

Han sido muchos los autores que han desarrollado formas matemáticas que definan y caractericen las ISH con la mayor exactitud posible (Labuza, 1968). A este respecto, se han propuesto más de 200 ecuaciones de ISH para materiales biológicos (van den Berg y Bruin, 1981), algunas de las cuales permiten predecir parámetros con sentido físico relacionados con las propiedades de adsorción de los alimentos y que ayudan a entender las interacciones agua-producto. No obstante, no existe una ecuación que proporcione resultados precisos para todo el rango de a_w , y para todos los tipos de alimentos (Iglesias y Chirife, 1976d). Esto es fácilmente comprensible dada la variedad existente de alimentos diferentes en cuanto a naturaleza, composición, textura, y estado fisicoquímico, de modo que existe abundante bibliografía científica que ofrece una extensa gama de razonamientos. En este sentido, Labuza (1975) explica que esto es debido a que el agua se asocia a la matriz del alimento mediante diferentes mecanismos dependiendo de la región de a_w en la que nos encontremos. Es por estas cuestiones por lo que a la hora de estudiar las ISH, frecuentemente es necesario utilizar varios modelos, puesto que no todos describen igualmente bien las diferentes zonas de la curva. Además, cada uno de estos modelos proporciona información sobre aspectos diferentes del proceso de sorción, por lo que resulta interesante disponer del ajuste de varios modelos en cada caso (Chenoll, 2008).

En base a estas premisas, se hace necesario realizar una revisión bibliográfica de los modelos existentes de aplicación en alimentos. Al abordar esta tarea podemos encontrar modelos tan ampliamente utilizados en alimentos como el de Brunauer, Emmett y Teller (BET) o el de Guggenheim, Anderson y de Boer (GAB), y modelos como el de Elovich (ecuación 4.10) que, aun habiendo demostrado su idoneidad para otro tipo de sustratos, han sido utilizados ocasionalmente en alimentos (Guritno *et al.*, 1990). También se incluyen modelos publicados tan recientemente que no se han encontrado referencias bibliográficas de su uso en alimentos, aunque si en sustratos simples, como por ejemplo una modificación reciente del modelo de Langmuir-Freundlich (Jeppu y Clement, 2012). Los modelos más importantes utilizados en alimentos se relacionan a continuación en la Tabla 5:

Tabla 5. Ecuaciones para ISH en alimentos*.

<i>Año</i>	<i>Nombre</i>	<i>Modelo</i>	<i>Parámetros</i>
1918	Langmuir (Langmuir, 1918)	$m = \frac{mC a_w}{1 + C a_w}$	(5.1) $C = \text{constante (cte.)}$
1920	McGavack y Patrick (McGavak y Patrick, 1920)	$m = \sigma^{1/n} K a_w^{1/n}$	(5.2) $\sigma = \text{tensión superficial}$ $K, n = \text{constantes (ctes.)}$
1926	Freundlich (Freundlich, 1926)	$m = C a_w^{1/n}$	(5.3) $C, n = \text{constantes}$
1929	De Boer y Zwikkter (De Boer y Zwikkter, 1929)	$\ln a_w = \ln C + B e^{\left(\frac{\ln A}{m_0} m\right)}$	(5.4) $m_0 = \text{humedad monocapa}$ $A, B, C = \text{constantes}$
1929	Peirce (Peirce, 1929)	$m = m_0 - \frac{1}{K} \ln(1 - a_w)$	(5.5) $m_0 = \text{humedad monocapa}$ $K = \text{constante}$
1929	Peirce con término de corrección (Peirce, 1929)	$m = \frac{1}{A} [\ln(1 - A m_0) + B m_0] - \frac{1}{B} \ln(1 - a_w)$	(5.6) $m_0 = \text{humedad monocapa}$ $A, B = \text{constantes}$
1936	Ecuación de Bradley (Bradley, 1936)	$\ln \frac{1}{a_w} = A \cdot B^m$	(5.7) $A = \text{función de grupos polares de sorción}$ $B = \text{función del momento de dipolo del vapor de sorción.}$
1937	Miniowitsch (Popovski y Mitrevski, 2005)	$m = A e^{B a_w}$	(5.8) $A, B = \text{constantes}$
1938	B.E.T. (Brunauer <i>et al.</i> , 1938)	$\frac{a_w}{(1 - a_w)m} = \frac{1}{m_0 C} + \frac{a_w(C - 1)}{m_0 C}$	(5.9) $C = \text{parámetro relacionado con el calor de sorción}$ $m_0 = \text{humedad monocapa}$
1939	Elovich (Alberti <i>et al.</i> , 2012)	$m_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta t)$	(5.10) $m_t = \text{tasa de sorción a tiempo } t.$ $\alpha = \text{tasa de sorción inicial.}$ $\beta = \text{constante de desorción.}$
1940	BDDT (derivada de BET) (Brunauer <i>et al.</i> , 1940)	$\frac{m}{m_0} = \frac{C a_w}{1 - a_w} \left[\frac{1 + \left(\frac{ng}{2} - n\right) a_w^{n-1} - (ng - n + 1) a_w^n + \frac{ng a_w^{n+1}}{2}}{1 + (C - 1) a_w + \left(\frac{Cg}{2} - C\right) a_w^n - \frac{Cg a_w^{n+1}}{2}} \right]$	(5.11) $g = e^{q/RT}$ $q = \text{calor de adsorción adicional que se supone aparece en la capa } n \text{ (final)}$ $C = \text{constante}$

Tabla 5 (continuación 1). Ecuaciones para ISH en alimentos*.

<i>Año</i>	<i>Nombre</i>	<i>Modelo</i>	<i>Parámetros</i>
1941	Flory-Huggins (Flory, 1941)	$\ln a_w = \left[\frac{(\nu - 1)S}{m + \nu S} \right] + \ln \left(\frac{m}{m + \nu S} \right)$	(5.12) ν = ratio del volumen molar entre el soluto y el solvente S = fracción másica de solutos
1944	Harkins-Jura (Harkins y Jura, 1944)	$\ln a_w = A + B \left(\frac{1}{m^2} \right)$	(5.13) A, B = constantes
1945	B.E.T. modificada (Brunauer, 1945)	$m = \left(\frac{m_0 C a_w}{1 - a_w} \right) \left[\frac{1 - (n + 1)a_w^n + n a_w^{n+1}}{1 + (C - 1)a_w - C a_w^{n+1}} \right]$	(5.14) C = parámetro relacionado con el calor de sorción. m_0 = humedad monocapa. n = número de capas de moléculas de agua
1945	Pickett (Pickett, 1945)	$\frac{m}{m_0} = \frac{C k a_w [1 - (k a_w)^n]}{(1 - k a_w)(1 - k a_w + C k a_w)}$	(5.15) m_0 = humedad monocapa C, k = constantes n = número de capas de moléculas de agua
1946	Anderson (Anderson, 1946)	$\frac{1}{m} = \frac{1}{C k m_0 a_w} + \frac{C - 2}{C m_0} + \frac{k(1 - C)}{C m_0} a_w$	(5.16) m_0 = humedad monocapa C, k = constantes
1946	Anderson modificada (Anderson, 1946)	$\frac{1}{m} = \frac{1}{C m_0 a_w} + \frac{C - A - 1}{C m_0} + \frac{A(1 - C)}{C m_0} a_w$	(5.17) m_0 = humedad monocapa C, A = constantes
1946	Hailwood y Horrobin (Hailwood y Horrobin, 1946)	$\frac{a_w}{m} = A + B a_w - C a_w^2$	(5.18) A, B, C = constantes
1946	Oswin (Oswin, 1946)	$m = A \left(\frac{a_w}{1 - a_w} \right)^B$	(5.19) A, B = constantes
1947	Dubinin-Radushkevich (Gil y Grange, 1996)	$m = B e^{[A \cdot \log(a_w^2)]}$	(5.20) A, B = constantes
1947	Smith (Smith, 1947)	$m = A + B \cdot \ln(1 - a_w)$	(5.21) A, B = constantes
1947	White-Eyring (White y Eyring, 1947)	$m = \frac{1}{\frac{1}{m_0} - \frac{k}{m_0} a_w}$	(5.22) k = constante m_0 = humedad de monocapa
1948	Anderson y Hall (Anderson y Hall, 1948)	$\frac{1}{m} = \frac{1}{C m_0 a_w} + \frac{C - 2A}{C m_0} + \frac{A^2 - AC}{C m_0} a_w$	(5.23) C, A = constantes m_0 = humedad de monocapa
1948	Dole (Dole, 1948)	$m = A[a_w(1 - a_w)]$	(5.24) A = constante

Tabla 5 (continuación 2). Ecuaciones para ISH en alimentos*.

<i>Año</i>	<i>Nombre</i>	<i>Modelo</i>	<i>Parámetros</i>
1948	Halsey (Halsey, 1948)	$a_w = \exp \left[-\frac{A}{RT \left(\frac{m}{m_0} \right)^B} \right]$	(5.25) m_0 = humedad de monocapa A, B = constantes R = constante universal de los gases ideales T = temperatura
1948	Huttig (Huttig, 1948)	$m = \frac{m_{0,min}}{100} \left(\frac{CH_R}{100 + CH_R} \right) (100 + H_R)$ $H_R = a_w \cdot 100$	(5.26) $m_{0,min}$ = peso mínimo de las moléculas adsorbidas para la primera capa. C = constante dependiente de la temperatura.
1950	Hoover y Mellon (Hoover y Mellon, 1950)	$\ln a_w = \frac{m_0}{k} e^{\left(\frac{1}{-m_0} \right)}$	(5.27) m_0 = humedad monocapa k = constante
1951	McLaren-Rowen (McLaren y Rowen, 1951)	$m = \left[\frac{A}{(1 - Ba_w)} + \frac{C}{(1 - Da_w)} \right] \frac{a_w}{(1 - a_w)}$	(5.28) A, B, C y D = constantes
1952	Henderson (Henderson, 1952)	$1 - a_w = e^{(-Am^B)}$	(5.29) A, B = constantes
1953	Hill-de Boer (Popovski y Mitrevski, 2004)	$m = m_0 \frac{a_w}{1 - a_w}$	(5.30) m_0 = humedad de monocapa
1953	Posnow (Popovski y Mitrevski, 2005)	$m = \frac{A}{B - \ln a_w}$	(5.31) A, B = constantes
1955	Enderby (Enderby, 1955)	$\delta = RT \ln \left(\frac{p}{p_0} \right)$	(5.32) A, B, C = constantes R = constante universal de los gases ideales
		$m = \left[\frac{\delta}{(1 - Aa_w)} + \frac{B}{(1 - Ca_w)} \right] a_w$	(5.33) p = presión de vapor del agua adsorbida p_0 = presión de vapor del agua pura
1955	Karel (Karel y Proctor, 1955)	$\log \left[\log \left(\frac{1}{1 - a_w} \right) \right] = A \log m + B$	(5.34) A, B = constantes
1956	Tester (Tester, 1956)	$m = \frac{ka_w}{1 - a_w}$	(5.35) k = constante
1958	Rode (Popovski y Mitrevski, 2005)	$m = (Aa_w^2 + B)^C$	(5.36) A, B, C = constantes

Tabla 5 (continuación 3). Ecuaciones para ISH en alimentos*.

<i>Año</i>	<i>Nombre</i>	<i>Modelo</i>	<i>Parámetros</i>
1959	Fuggassi y Ostapchenko (Boquet <i>et al.</i> , 1980)	$m = \frac{1}{\frac{C}{A} + \frac{B}{A} - \frac{B}{A} a_w}$	(5.37) A, B, C= constantes
1959	Redlich y Peterson (Redlich y Peterson, 1959)	$m = \frac{A a_w}{1 + B a_w^g}$	(5.38) A, B, g = constantes
1959	Salwyn y Slawson (Salwyn y Slawson, 1959)	$a_w = \frac{P_a a_{w_a} \tan \alpha + P_b \cdot a_{w_b} \tan \beta}{P_a \tan \alpha + P_b \tan \beta}$	(5.39) a, b = componentes P = peso seco del componente α y β = pendientes promedio de la isoterma de sorción de cada componente.
1961	Haynes (Haynes, 1961)	$\ln p = (A + Bm) \ln p_0 + C + Dm + Fm^2$	(5.40) A, B, C, D, F = constantes. p = Presión vapor del agua adsorbida p ₀ = Presión vapor del agua pura
1964	Kuhn (Kuhn, 1964)	$V_r = k_r \left[\left(\ln \frac{p_0 + p_m}{p + p_m} \right)^\xi - \left(\ln \frac{p_0 + p_m}{p_m} \right)^\xi \right]$ $\xi = x + 3$ $n_r = \varphi(r) = k_3 r^x$ $m = \left[A \left(-\frac{1}{\ln a_w} \right)^B + C \right]$	(5.41) V _r = volumen adsorc. k _r = constante adsorc. r = n ^o capas laminares p = Presión vapor. p ₀ = Presión vapor de saturación. p _m = Presión vapor estimada referida a capilaridad. A, B, C = constantes (5.42)
1965	Day y Nelson (Day y Nelson, 1965)	$1 - a_w = e^{(-AT^B \cdot CT^D)}$	(5.43) A, B, C, D = constantes
1966	Norrish (Norrish, 1966)	$\ln a_w = \ln m - \left(\frac{K_1 X_{1,1}}{2} + \frac{K_2 X_{2,1}}{2} + \dots + \frac{K_n X_{n,1}}{2} \right)^2$	(5.44) X ₁ = fracción molar del solvente X ₂ = fracción molar del soluto K = constante de correlación de la mezcla.
1967	Chung y Pfof (Chung y Pfof, 1967)	$\ln a_w = -\frac{A}{RT} \cdot e^{(-Bm)}$	(5.45) A, B = constantes
1967	Chung y Pfof modificada (Chung y Pfof, 1967)	$m = -\frac{1}{A} \ln \left[-\frac{(T + C) \ln a_w}{k} \right]$	(5.46) A, C, k = constantes

Tabla 5 (continuación 4). Ecuaciones para ISH en alimentos*.

<i>Año</i>	<i>Nombre</i>	<i>Modelo</i>	<i>Parámetros</i>
1967	Filonenko y Chuprin (Popovski y Mitrevski, 2005)	$m = \frac{A}{1 - B a_w} + C$	(5.47) A,B,C= constantes
1967	Strohman y Yoerger (Strohman y Yoerger, 1967)	$\ln a_w = -Ae^{Bm} + Ce^{Dm}m^C$	(5.48) A, B, C, D = constantes
1967	Young y Nelson (Young y Nelson, 1967)	$\theta = \frac{a_w}{a_w + (1 + a_w)E} + A$	(5.59) a_d = adsorción d_e = desorción
		$\phi = a_w \theta$	(5.50) $a_{wmax} = a_w$
		$\alpha = -\frac{Ea_w}{E-(E-1)a_w} + \frac{E^2}{(E-1)} \ln \left[\frac{E-(E-1)a_w}{E} \right] - (E+1) \ln(1-a_w)$	(5.51) desde la que se parte en desorción.
		$m_{de} = A(\theta + \alpha) + \beta \theta a_{wmax}$	(5.52) A, β , E= constantes
		$m_{ad} = A(\theta + \alpha) + \beta \phi$	(5.53)
1968	Henderson-Thompson (Thompson <i>et al.</i> , 1968)	$m = a_w \left[\frac{\ln(1-a_w)}{-A(T+C)} \right]^{\frac{1}{B}}$	(5.54) A, b, c= constantes
1969	Jovanovic (Jovanovic, 1969)	$m = m_{max} [1 - e^{(kC_e)}]$	(5.55) m_{max} = humedad adsorbida en saturación k= cte. adsorción C_e = concentración en el equilibrio
1970	Caurie (Caurie, 1970)	$\ln \frac{1}{m} = \ln A - B a_w$	(5.56) A, B = constantes
1970	D'Arcy Watt (D'Arcy y Watt, 1970)	$m = \frac{ABa_w}{1 + Aa_w} + Fa_w + \frac{CDa_w}{1 - Ca_w}$	(5.57) A, B, C, D, F = constantes
1970	Mizrahi (Popovski y Mitrevski, 2005)	$a_w = \frac{A + m}{B + m}$	(5.58) A, B=constantes
1971	Chen (Chen, 1971)	$a_w = e^{[k+A \cdot \exp(Bm)]}$	(5.59) k, B, A= constantes
1971	Chen modificada (Chen, 1971)	$a_w = e^{[-A \cdot \exp(-Bm)]}$	(5.60) A, B=constantes
1971	Chen y Clayton (Chen y Clayton, 1971)	$a_w = e^{[-AT^C \exp(-BT^D m)]}$	(5.61) A, B, C, D = constantes
1972	Kuhn (Labuza <i>et al.</i> , 1972)	$m = \frac{B}{\ln a_w} + A$	(5.62) A, B = constantes
1974	Henderson modif. (Boente <i>et al.</i> , 1996)	$m = \left[-\frac{1}{AT} \log(1 - a_w) \right]^{\frac{1}{n}}$	(5.63) A, n=constantes

Tabla 5 (continuación 5). Ecuaciones para ISH en alimentos*.

Año	Nombre	Modelo	Parámetros
1975	Modificada de Halsey (Iglesias <i>et al.</i> , 1975a)	$a_w = \exp\left(-\frac{A}{m^B}\right)$	(5.64) A, B = constantes
1975	Ross (Ross, 1975)	$a_w = a_{w_0} \cdot a_{w_1} \cdot \dots \cdot a_{w_n}$	(5.65) $a_{w_n} = a_w$ de cada componente de la mezcla
1976	Modificada de Halsey (Iglesias y Chirife, 1976d)	$a_w = e^{-e^{(BT+C)m^{-r}}}$	(5.66) B, C, r = constantes
1976	Pfost (Pfost <i>et al.</i> , 1976)	$\ln a_w = -\left[-\frac{A}{R(T+B)}\right] e^{Cm}$	(5.67) A, B, C = constantes R = constante universal de los gases ideales
1976	Schwartzberg (Schwartzber, 1976)	$a_w = \frac{m - NX_s}{m - NX_s + EX_s}$	(5.68) N = agua no solvente (kg agua/kg ms) E = constante X_s = masa molar efectiva de los sólidos
1976	Iglesias y Chirife (Vullioud <i>et al.</i> , 2004)	$\ln a_w = -e^{(A+BT)} m^C$	(5.69) A, B, C = constantes
1977	Dent (Dent, 1977)	$\frac{a_w}{m} = \frac{1}{Cm_0} + \frac{C-2B}{Cm_0} a_w - \frac{B(C-B)}{Cm_0} a_w^2$	(5.70) m_0 = humedad de monocapa. C = cte. relacionada con las propiedades del agua adsorbida. B = cte. que relaciona la tasas de sorción y evaporación de las capas secundarias.
1977	Gascoyne y Pethig (Gascoyne y Pethig, 1977)	$\frac{a_w}{m} = \frac{1}{m_0 AB} [1 + (A-2B)a_w - B(A-B)a_w^2]$	(5.71) m_0 = humedad de monocapa. A, B = constantes
1977	Mizrahi modificada (Mizrahi y Karel, 1977)	$m = \frac{A + a_w(Ca_w + B)}{a_w - 1}$	(5.72) A, B, C = constantes
1978	Iglesias y Chirife (Boquet <i>et al.</i> , 1978)	$\ln\left(m + \sqrt{m^2 + m_{0,5}}\right) = B \cdot \ln a_w + A$	(5.73) A, B = constantes $m_{0,5} = m$ a $a_w = 0,5$.
1978	White y Eyring (Popovski y Mitrevski, 2005)	$m = \frac{1}{A + Ba_w}$	(5.74) A, B = constantes
1980	Chirife (Chirife, 1980)	$a_w = X_1 e^{(-kX_2^2)}$	(5.75) X_1, X_2 = fracciones molares de agua y solutos respect. K = constante de correlación.
1980	Lang y Steinberg (Lang y Steinberg, 1980)	$m = \frac{\sum_{i=1}^n m_i s_i}{\sum_{i=1}^n s_i}$	(5.76) m_i = humedad en equilibrio a la a_w dada de cada componente. s_i = Peso de cada componente individual

Tabla 5 (continuación 6). Ecuaciones para ISH en alimentos*.

<i>Año</i>	<i>Nombre</i>	<i>Modelo</i>	<i>Parámetros</i>
1980	Park (Stanett y Haider, 1980)	$m = \frac{A_L B_L a_w}{1 + B_L a_w} + k_H a_w + k_a a_w^N$	(5.77) A_L = constante de capacidad de Langmuir B_L = constante de afinidad de Langmuir k_H = coeficiente de solubilidad tipo Henry K_a = constante de equilibrio para la reacción de clustering N = número medio de moléculas de agua por cluster A = constante
1981	Caurie (Caurie, 1981)	$\frac{a_w}{(1 - a_w)m} = \frac{1}{m_0 C} + \frac{a_w}{m_0}$	(5.78) C = constante
1981	Ferro-Fontán (Ferro-Fontan <i>et al.</i> , 1981)	$k = \sum_{i=1}^n k_s C_s \frac{M_m}{M_s}$ $a_w = A e^{-kB^2}$	(5.79) k_s = constante de correlación de solutos C_s = ratio del peso del soluto s respecto al total de sólidos M_s = peso molecular del componente M_m = peso molecular medio (5.80)
1981	G.A.B. (van den Berg, y Bruin, 1981)	$\frac{m}{m_0} = \frac{G k a_w}{(1 - k a_w)(1 - k a_w + G k a_w)}$	(5.81) m_0 = humedad de monocapa. G = cte. de Guggenheim k = factor de corrección relacionado con el calor de sorción de la multicapa
1981	Iglesias y Chirife (Iglesias y Chirife, 1981)	$m = B \left(\frac{a_w}{1 - a_w} \right) + A$	(5.82) A, B = constantes
1982	Crapiste y Rotsein (Crapiste y Rotstein, 1982)	$\ln a_w = -A \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{B} \right) m^C e^{Dm}$	(5.83) A, B, C, D = constantes
1982	Ferro-Fontán (Ferro-Fontan <i>et al.</i> , 1982)	$\ln \left(\frac{\gamma}{a_w} \right) = \alpha \cdot m^{-r}$	(5.84) γ = parámetro que considera la estructura del agua adsorbida α = constante r = constante que relaciona el calor isostérico neto con el contenido en humedad.

Tabla 5 (continuación 7). Ecuaciones para ISH en alimentos*.

Año	Nombre	Modelo	Parámetros
1983	Bizot (Bizot, 1983)	$A = \frac{1}{m_0 G k}$	(5.85)
		$B = \frac{k}{m_0} \left(\frac{1}{C} - 1 \right)$	(5.86)
		$C = \frac{1}{m_0} \left(1 - \frac{2}{C} \right)$	(5.87)
		$\frac{a_w}{m} = A + B a_w^2 + C a_w$	(5.88)
1983	Chirife (Chirife <i>et al.</i> , 1983)	$m = e^{[A+B \cdot \ln(C - \ln a_w)]}$	(5.89) A, B, C=constantes
1983	Nelson (Nelson, 1983)	$\ln h = A e^{Bm}$	(5.90) A, B= constantes h=cambio de energía libre
1985	Caurie (Caurie, 1985)	$a_w = 1 - \frac{m_s}{55,5} (1 + \ln \gamma_s)$	(5.91) γ_s = coeficiente de actividad del soluta m_s = molalidad del soluta
1985	Caurie modificada (Caurie, 1985)	$\ln m = \ln m_0 C^{1/n} + \frac{2}{n} \ln \left(\frac{a_w}{1 - a_w} \right)$ $C = e^{q/RT}$	(5.92) m_0 = humedad monocapa q = Calor de adsorción en la monocapa R = constante de los gases universales n = número de centros de adsorción en una capa unimolecular
1986	Ali Asbi y Baianu (Asbi y Baianu, 1986)	$m = m_0 + C a_w + A a_w^B$	(5.93) m_0 = humedad monocapa A, B, C= constantes
1986	Caurie (Caurie, 1986)	$a_w = a_{w1} a_{w2} a_{w3} - N \left(\frac{m_1 m_2}{AB} + \frac{m_1 m_3}{AC} + \frac{m_2 m_3}{BC} \right) + \frac{(N+1)m_1 m_2 m_3}{ABC}$	(5.94) N=coeficiente de interacción de primer orden soluta-soluta (N+1)=coeficiente de interacción de segundo orden soluta-soluta A, B, C = constantes
1988	GAB 3 parámetros (Maroulis <i>et al.</i> , 1988)	$m = \left(\frac{A}{T^3} \right) a_w \left(\frac{1}{(1 - B a_w) T} \right) \left(\frac{1}{1 - \frac{B a_w}{T} + \frac{C a_w}{T^2}} \right)$	(5.95) A, B, C= constantes

Tabla 5 (continuación 8). Ecuaciones para ISH en alimentos*.

Año	Nombre	Modelo	Parámetros
1988	GAB 5 parámetros (Maroulis <i>et al.</i> , 1988)	$m = \frac{m_0 G k a_w}{(1 - k a_w)(1 - k a_w + G k a_w)} \quad (5.96)$ $G = G_0 \exp\left(\frac{\Delta H_1}{RT}\right)$ $k = k_0 \exp\left(\frac{\Delta H_2}{RT}\right)$	m_0 = humedad de monocapa. G =cte. de Guggenheim k =factor de corrección relacionado con el calor de sorción de la multicapa. G_0, k_0 = ctes. $\Delta H_1, \Delta H_2$ = diferencial entalpías.
1988	Oswin modif. (Chen y Morey, 1989)	$a_w = \frac{1}{\left(\frac{A + BT}{m}\right)^c + 1} \quad (5.97)$	a, b, c =constantes T =temperatura (°C)
1989	Dubinin-Astakhov (Dubinin, 1989)	$N_a = N_\infty \exp\left(-\frac{A}{C}\right)^n \quad (5.98)$	N_a =cantidad de agua N_∞ = cantidad limitante para rellenar los microporos A, C =constantes
1989	Mújica (Comaposada, 1999)	$m = \frac{1}{m_{ST} - n_{ST} a_w} \quad (5.99)$	m_{ST}, n_{ST} = parámetros empíricos
1989	Ratti (Khalloufi <i>et al.</i> , 2000)	$\ln a_w = -A m^B + C e^{Dm} m^C \ln p_0 \quad (5.100)$	A, B, C, D = constantes p_0 = Presión vapor del agua pura.
1990	Shuchmann-Roy-Peleg (Schuchmann <i>et al.</i> , 1990)	$m = \frac{A \left(\frac{a_w}{1 - a_w}\right)}{\left[1 + B \left(\frac{a_w}{1 - a_w}\right)\right] \left[C - \left(\frac{a_w}{1 - a_w}\right)\right]} \quad (5.101)$	A, B, C = constantes
1991	GAB transformada (Lazarides, 1991)	$\frac{1}{m} = \frac{1}{C k m_0 a_w} + \frac{C - 2k}{C k m_0} + \frac{k(k - C)}{C k m_0} a_w \quad (5.102)$	k, C = constantes m_0 = humedad de monocapa
1991	Revisión de GAB por Timmerman (Timmermann y Chirife, 1991)	$\frac{m}{m_0} = \frac{CH k a_w H'}{(1 - k a_w)[1 + (CH - 1)k a_w]} \quad (5.103)$ $H = 1 + \left(\frac{1-k}{k}\right) \frac{(k a_w)^h}{1 - a_w}$ $H' = 1 + \left(\frac{H-1}{H}\right) \left(\frac{1 - k a_w}{1 - a_w}\right) [h + (1 - h)a_w]$	m_0 = humedad de monocapa C, k, h =constantes
1992	Le y Ly (Papadopoulos <i>et al.</i> , 2005)	$m = \frac{m_0}{1 - a_w} \left[\frac{1 - \alpha a_w^n - (1 - \alpha) a_w^p}{1 + C a_w} \right] \quad (5.104)$	α = fracción de área ocupada por puntos de sorción primarios n = número de capas en puntos de sorción primarios p = número de capas en puntos de sorción secundarios C = constante

Tabla 5 (continuación 9). Ecuaciones para ISH en alimentos*.

<i>Año</i>	<i>Nombre</i>	<i>Modelo</i>		<i>Parámetros</i>
1993	Isse (Isse <i>et al.</i> , 1993)	$m = A(1 - a_w)^B$	(5.105)	A, B= constantes
1993	Peleg (Peleg, 1993)	$m = Aa_w^B + Da_w^E$	(5.106)	A,B,D,E= constantes (B<1, E>1)
1994	Kaminski y Al-Bezweni (Kaminski y Albezweni, 1994)	$m = \sum_{i=1}^n w_i \xi_i m_i$	(5.107)	w_i = fracción másica del componente i calculada en base seca ξ_i =coeficiente de interacción entre la fracción másica de un componente y la humedad
1995	Lewicki (Lewicki y Wolf, 1995)	$m = A \left(\frac{1}{a_w} - 1 \right)^{B-1}$	(5.108)	A, B= constantes
1997	Aguerre (Aguerre <i>et al.</i> , 1996)	$\frac{m}{m_0} = \frac{C \sum_{i=1}^{\infty} a_{w_i} (2i-1)^{D-2} \sum_{j=1}^i (2j-1)^{2-D}}{1 + C \sum_{i=1}^{\infty} a_{w_i} (2i-1)^{D-2}}$	(5.109)	m_0 = humedad de monocapa C= parámetro dependiente de T D= constante
1997	Mizrahi (Mizrahi <i>et al.</i> , 1997)	$K = \left(\frac{A v_s}{R T} \right)^{1/n}$ $m = \frac{K(-\ln a_w)^{1/n} - v_s}{v_m}$	(5.110)	v_s = volumen especí. de sólidos (ml/g) v_m = volumen específico de agua ml/g v_s =volumen molar del agua A=constante n=exponente escalar
1997	Nuevo modelo de Chen (Chen, 1997)	$a_w = \exp \left[\frac{\varphi(m)}{RT^k} \right]$	(5.111)	$\varphi(m)$ =función dependiente del contenido en agua k= constante R= constante de los gases ideales
1998	Chen (Chen, 1998)	$a_w = \exp \left[-\frac{A}{RT} \exp(-Bm^j) \right]$	(5.112)	A,B=constantes m, j= parámetros obtenidos por ensayo-error R= constante de los gases ideales
1998	Chen (Chen, 1998)	$a_w = \exp \left[-\frac{A}{RT} m^{-B} \right]$	(5.113)	A, B= constantes
1998	Lewicki (Lewicki, 1998)	$m = \frac{A}{(1 - a_w)^B} - \frac{A}{1 + a_w^C}$	(5.114)	A, B, C=constantes

Tabla 5 (continuación 10). Ecuaciones para ISH en alimentos*.

<i>Año</i>	<i>Nombre</i>	<i>Modelo</i>	<i>Parámetros</i>
1998	Revisión del Nuevo modelo de Chen (Chen, 1998)	$a_w = \exp \left[-\frac{\varphi_{(m,T)}}{RT^k} \right]$	(5.115) $\varphi_{(m,T)}$ =función dependiente del contenido en agua y la temperatura R= constante de los gases ideales
1998	Kats y Kutarov (Kats y Kutarov, 1998)	$m = \frac{m_0 C a_w (1 - a_w^n)}{(1 - a_w)(1 - a_w + C a_w)}$	(5.116) m_0 = humedad de monocapa C=constante n = parámetro relacionado con el número real de policapas.
1999	Copace (Corrêa y Almeida, 1999)	$m = \exp(A - B + C a_w)$	(5.117) A, B, C= parámetros del modelo.
1999	Revisión de GAB por Viollaz (Viollaz y Rovedo, 1999)	$\frac{m}{m_0} = \frac{G k a_w}{(1 - k a_w)(1 - k a_w + G k a_w)} + \frac{G k j a_w^2}{(1 - k a_w)(1 - a_w)}$	(5.118) k, j, G = constantes
2000	Langmuir modificada para tres parámetros (Yao, 2000)	$m = \frac{m_{max} B p}{1 + B p + C \sqrt{B p}}$	(5.119) m_{max} = capacidad máxima de adsorción. B, C = parámetros del modelo p=presión.
2000	Lewicki (Lewicki, 2000)	$m = A \left(\frac{1}{a_w} - 1 \right)^{B-1}$	(5.120) A, b= constantes
2000	Veltchev-Menkov (Veltchev y Menkov, 2000)	$m = \left(\frac{A}{1 - B a_w} + C a_w \right)^D$	(5.121) A, B, C, D= constantes
2001	Fito (Fito <i>et al.</i> , 2001)	$\frac{a_w}{(1 - a_w)m} = \frac{1}{m_0 C} + \frac{a_w(C - 1)}{m_0 C}$	(5.122) m_0 =humedad de monocapa x_s = % de NaCl. C= constante.
		$Z_w = 2,3303 a_w^2 - 3,0521 a_w + 1,718 \quad (r^2 = 0,9995)$	(5.123) Las tres últimas (5.123 a 5.125) son ecuaciones empíricas.
		$C = 0,0786 x_s + 5,0424 \quad (r^2 = 0,992)$	(5.124)
		$m_0 = 0,0014 x_s + 0,0121 \quad (r^2 = 0,9031)$	(5.125)
2002	Dubinin-Astakhov modificada (Tomczak, 2004)	$A = -RT \ln a_w$	(5.126) m_0 =humedad de monocapa A_e =energía de adsorción.
		$m = m_0 \exp \left[\left(-\frac{A}{A_e} \right)^n \right]$	(5.127) n = parámetro adimensional R= cte. de los gases

Tabla 5 (continuación 11). Ecuaciones para ISH en alimentos*.

<i>Año</i>	<i>Nombre</i>	<i>Modelo</i>	<i>Parámetros</i>
2002	Kaleemullah (Kaleemullah y Kailappan, 2004)	$a_w = A - B \exp(-CTm^D)$	(5.128) A,B,C,D=constante s T=temperatura (°C)
2003	Popovski y Mitrevski (Popovski y Mitrevski, 2005)	$m = \frac{Aa_w}{(1 - Ba_w)^2}$	(5.129) A, B= constantes
2004	Elwira Tomczak (Tomczak, 2004)	$m = \sum_{i=1}^n w_i m_i + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{k=i+1}^n w_i w_k (\eta_i m_i + \eta_k m_k)$	(5.130) w_i = fracción máscica del componente i η_i, η_k = coeficientes determinados a partir de las isotermas de cada componente
2005	Caurie (Caurie, 2005b)	$\frac{1}{a_w} - 1 = \left[\left(\frac{1}{a_{w0}} - 1 \right)_1 \left(\frac{1}{a_{w0}} - 1 \right)_2 \dots \left(\frac{1}{a_{w0}} - 1 \right)_N \right]^{1/N}$	(5.131) a_{w0} = a_w inicial del componente N=número de componentes
2005	D'Arcy Watt generalizada (Furmaniak <i>et al.</i> , 2005)	$m = \frac{cKa_w}{1 + a_w} \cdot \frac{1 - k(1 - c)a_w}{1 - ka_w}$	(5.132) c=concentración en superficie de puntos tipo Langmuir K= presión de saturación del agua k=constante cinética asociada a puntos de adsorción secundaria
2005	Derivada de Caurie (Caurie, 2005a)	$\left(\frac{m}{m_0} \right)^n = C \left(\frac{a_w}{1 - a_w} \right)^2$	(5.133) m_0 =humedad de monocapa C= constante N = número de capas según la teoría de B.E.T.
2005	Revisión unimolecular B.E.T. (Caurie, 2005a)	$\ln m = \ln m_0 C^{1/n} + \frac{2C^{1/n}}{m_0} \ln \left(\frac{a_w}{1 - a_w} \right)$	(5.134) m_0 =humedad de monocapa C= constante n=número de capas según la teoría de B.E.T.
2006	Derivada de G.A.B. a partir de la teoría derivada de B.E.T. BDDT) (Caurie, 2006)	$\frac{m}{m_0} = \frac{cKa_w}{1 - ka_w} \left[\frac{1 - (n+1)(Ka_w)^n + n(Ka_w)^{n+1}}{1 + Ka_w + cKa_w - C(Ka_w)^{n+1}} \right]$	(5.135) m_0 =humedad de monocapa C, K= constantes n=número de capas según la teoría de B.E.T.

Tabla 5 (continuación 12). Ecuaciones para ISH en alimentos*.

Año	Nombre	Modelo	Parámetros
2008	Modelo generalizado de G.A.B. (Blahovec y Yanniotis, 2008)	$\frac{m}{m_0} = \frac{Cka_w}{(1 - ka_w)(1 - ka_w + Cka_w)} \quad (5.136)$ $\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} (1 + k_1 a_w + k_2 a_w + \dots) \quad (5.137)$	m_0 =humedad de monocapa C, K= constantes X1,x2...=constant es
2009	Blahovec y Yanniotis (Blahovec y Yanniotis, 2009)	$m = \frac{a_w}{\frac{1}{Cm_0} + \frac{a_w}{m_0}} + \frac{a_w}{\frac{\gamma}{18,02 \cdot n_s} - \frac{a_w}{18,02 \cdot n_s}} \quad (5.138)$	C = parámetro de ajuste. m_0 = humedad de monocapa. γ = coeficiente de actividad. n_s = moles de soluto adsorbido.
2009	Moreira (Moreira <i>et al.</i> , 2009)	<p>Algoritmo (véase Figura 12) capaz de predecir las ISH de productos alimenticios a diferentes temperaturas, a partir de su composición química. Se apoya en 22 ecuaciones (de la 5.139 a la 5.160):</p> <p>(1) $a_w = x_w \quad (5.139)$</p> <p>(2) $a_w = x_w \exp(K' x_s) \quad (5.140)$</p> <p>(3) $\ln a_w = \ln x_w - [(K'_i)^{1/2} x_{s_i} + \dots + (K'_n)^{1/2} x_{s_n}]^2 \quad (5.141)$</p> <p>(4) $a_w = \exp(-0,018 M v \phi) \quad (5.142)$</p> <p>(5) $\phi = 1 - Z_+ Z_- F + M \frac{2v_+ v_-}{v_+ + v_-} B_{\pm} + M^2 \frac{(2v_+ v_-)^{3/2}}{v_+ + v_-} C_{\pm} \quad (5.143)$</p> <p>(6) $B_{\pm} = B_{\pm}^{(0)} + B_{\pm}^{(1)} \exp(-\alpha I^{1/2}) \quad (5.144)$</p> <p>(7) $I = \frac{1}{2} \sum_i M Z_i^2 \quad (5.145)$</p> <p>(8) $I = A_{\phi} \left \frac{I^{1/2}}{1 + b I^{1/2}} \right \quad (5.146)$</p> <p>(9) $\ln[-\ln(-a_{w_i}^0)] = \beta_1 + \beta_2 \ln T + \beta_3 \ln m + \beta_4 T \ln m + \beta_5 T^2 \ln m \quad (5.147)$</p> <p>(10) Sacarosa: $S_i = 63,4 + 0,122T + 0,000594T^2 \quad (5.148)$</p> <p>(11) Glucosa: $S_i = 67,5 + 30,2z - 9,29z^2 - 5,78z^3 \quad (5.149)$</p> <p>(12) Fructosa: $S_i = 72,1 + 0,265T \quad (5.150)$</p> <p>(13) KCl: $S_i = 21,8 + 0,183T + 0,000402T^2 \quad (5.151)$</p> <p>(14) $x_{si} = \frac{S_i}{100 - S_i} m_{i,sup} \quad (5.152)$</p> <p>(15) $x_{si} = \frac{\frac{S_i}{100 - S_i} m_{i,sup}}{\frac{X}{18} + \sum_i \frac{\frac{S_i}{100 - S_i} m_{i,sup}}{M_{si}}} \quad (5.153)$</p>	x_w = fracción molar de agua. x_s = fracción molar del soluto. K'= factor empírico caract. del soluto. M=molalidad. $v = n^\circ$ especies iónicas ϕ =coef. osmótico. $ Z_+ Z_- $ = producto de las cargas iónicas. v_+, v_- = iones + y - de la sal disueltos. B_{\pm}, C_{\pm} = parám. caract. de cada electrolito. $\alpha = 2$ (para la mayoría de los solutos). I= Fuerza iónica A_{ϕ} =coeficiente de Debye-Hückel. $z = (T - 50)/50$ T= temperatura x_{si} = valor composición de cada componente soluble. ...

Tabla 5 (continuación 13). Ecuaciones para ISH en alimentos*.

Año	Nombre	Modelo	Parámetros
2009	Moreira ⁽¹⁶⁾ (Moreira <i>et al.</i> , 2009)	$X_w = \frac{\frac{X}{18}}{\frac{X}{18} + \sum_i \frac{\frac{S_i}{100 - S_i} m_{i,sup}}{M_{si}}}$	(5.154) ... $m_{i,sup}$ = contenido inicial de humedad supuesto.
	(17) Fibra:	$\ln[-\ln(-a_w^0)] = 4,42 + 1,37 \ln T + 1,73 \ln(X/\chi_{si})$	(5.155) χ_{si} = fracción molar de solutos. X_w = fracción molar del agua.
	(18) Proteína:	$\ln[-\ln(-a_w^0)] = 30,79 + 5,98 \ln T + 1,58 \ln(X/\chi_{si})$	(5.156) m_i =humedad de equilibrio de los componentes insolubles.
	(19) Almidón:	$\ln[-\ln(-a_w^0)] = 8,23 - 1,06 \ln T - 12,96 \ln(X/\chi_{si}) + 0,091T \ln(X/\chi_{si}) - 1,4410^{-4}T^2 \ln(X/\chi_{si})$	(5.157) $m_{i,rec}$ = humedad necesaria para mantener el criterio de convergencia.
	(20)	$m_i = m_{i,sup} + m_{i,rec}$	(5.158)
	(21)	$a_w = \frac{a_{w,in} a_{w,so}}{\chi_{si}(\%)}$	(5.159) $a_{w,in}, a_{w,so}$ = a_w de los componentes solubles e insolubles.
	(22)	$X = m_i \chi_{si}(\%)$	(5.160)
2012	Langmuir-Freundlich modificado (Jeppu y Clement, 2012)	$m = Q_m \frac{[C_{eq} K_a(pH)]^n}{1 + [C_{eq} K_a(pH)]^n}$	Q_m = capacidad máxima de adsorción del sistema
			C_{eq} = concentración de la fase acuosa en el equilibrio (mg/l) K_a = cte. de afinidad para adsorción. n =índice de heterogeneidad
2013	Nueva metodología para el uso del modelo de BET (Staudt <i>et al.</i> , 2013)	$C = C_0 e^{Q/RT}$	Q = energía de sorción
		$m = \frac{a_w m_0 C_0}{(1 - a_w)[a_w e^{-Q/RT}(C_0 e^{Q/RT} - 1) + e^{-Q/RT}]}$	(5.162) Q_s = calor isostérico neto R = cte. de los gases T = temperatura
		$Q_s = \frac{Q a_w^2 - 2Q a_w + Q}{(C_0 e^{Q/RT} - 1) a_w^2 + 1}$	(5.163) C = constante energética. C_0 = factor preexponencial

*Adaptado de Chenoll (2008).

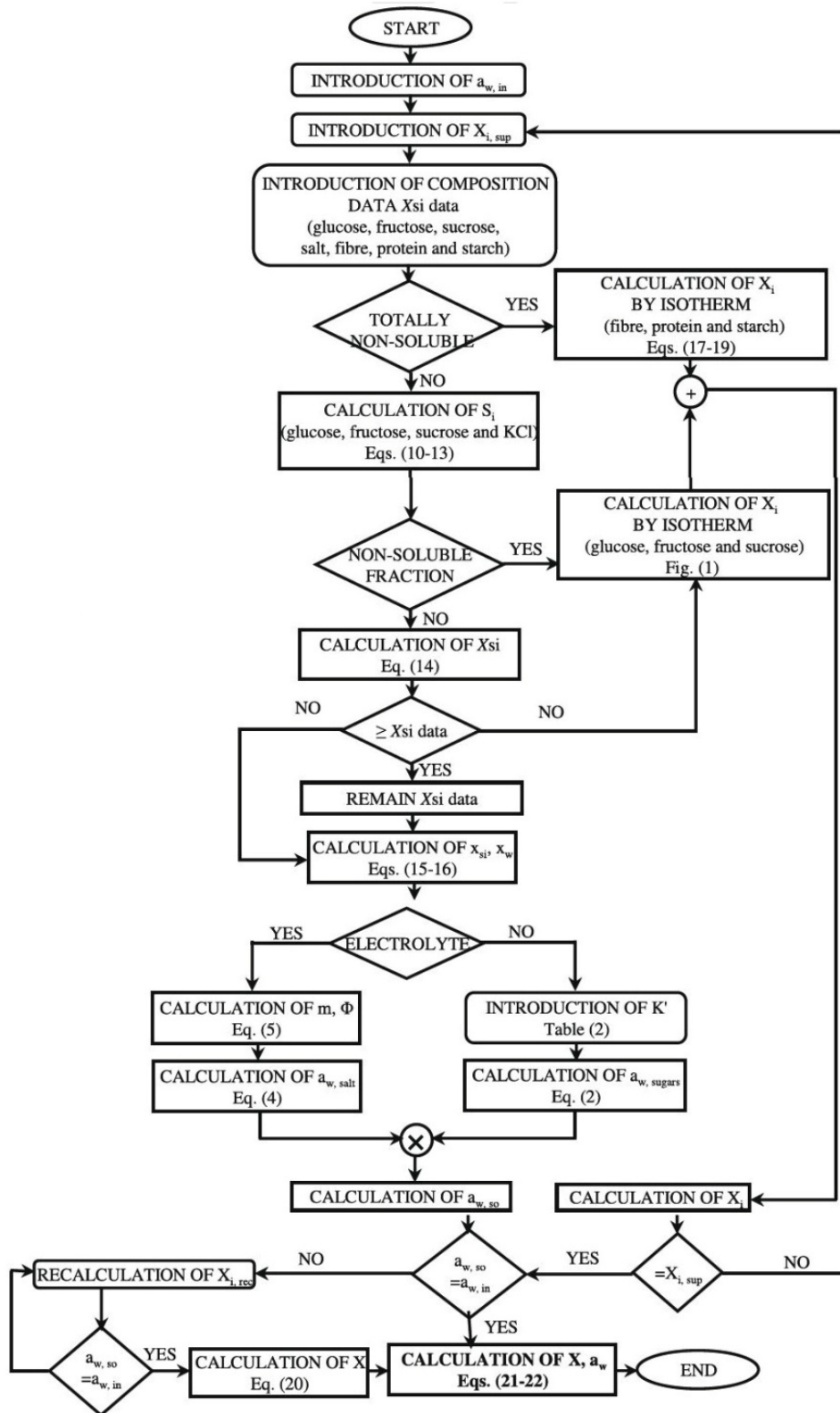


Figura 12. Algoritmo que controla el modelo de Moreira (Moreira *et al.*, 2009).

1.2.6. Aplicaciones de las ISH.

La gran variedad de modelos matemáticos existentes para ISH en alimentos, recogidos en el apartado anterior, tiene su origen en la importancia de la información que proporcionan. De este modo, entre las principales aplicaciones podemos citar (Sablani *et al.*, 2007; Chenoll, 2008; Reid y Fennema, 2010):

- a) Constituyen una herramienta de gran utilidad para evaluar la estabilidad microbiológica, además de permitirnos determinar qué contenido en humedad reducirá el crecimiento de los microorganismos de interés dentro de un sistema alimentario (Martín-Santos *et al.*, 2010).
- b) Resultan esenciales para el diseño de procesos de concentración y desecación, y de los equipos industriales destinados a estos fines. Por ejemplo, para determinar el punto final de una operación de secado, en la que generalmente se consumen grandes cantidades de energía y puede ser interesante, desde el punto de vista económico, un ahorro de la misma.
- c) Nos permiten valorar la aceptabilidad de los productos alimentarios. El factor más importante a cuidar en alimentos desecados (como por ejemplo, preparados de cereales para desayuno) es el contenido de humedad, ya que la mayoría de las propiedades sensoriales de los mismos están en función del nivel de humedad que el producto pueda adsorber (Prieto *et al.*, 2006). Además, determinados niveles de desecación pueden provocar cambios en la estructura de determinadas moléculas, como por ejemplo, cristalización de azúcares, que ocasionen que la rehidratación no sea adecuada.
- d) Resultan tremendamente útiles para calcular los cambios de humedad que se producen durante el almacenamiento, ayudando a elegir el material de envasado adecuado; al respecto, permiten evaluar las propiedades barrera de humedad necesarias en un material de envasado requerido para proteger cualquier sistema alimentario en particular. Además, permiten ajustar la formulación de mezclas alimentarias a fin de evitar la transferencia de humedad entre los ingredientes (Castillo *et al.*, 2003).
- e) Nos permiten predecir la estabilidad química y física de los alimentos en función de los cambios de su contenido en agua.

1.3. Cereales.

1.3.1. Generalidades. Importancia de los cereales en la alimentación.

Aunque a nivel mundial sea el arroz el alimento más importante en alimentación humana, el trigo le sigue muy de cerca, y teniendo en cuenta la alimentación animal, se considera la planta más ampliamente cultivada. En la actualidad, un 90% de la energía consumida a nivel mundial por los humanos, directa o indirectamente, proviene de los cereales (Dobraszczyk, 2003). Los cereales constituyen la base de la alimentación humana a nivel mundial. Están considerados como la base de las grandes civilizaciones, de manera que se puede considerar que históricamente el desarrollo de las mismas se encuentra en gran medida condicionado por el desarrollo de técnicas eficientes para cultivar estas gramíneas. Constituyeron una de las primeras actividades agrícolas humanas, de modo que garantizaban una forma de alimentación constante alrededor de la cual la actividad humana podía organizarse. Antropológicamente, el éxito de estos asentamientos primitivos se encontró directamente relacionado con el cereal que por sus características botánicas se desarrollaba ventajosamente en cada latitud, de tal manera que las culturas europeas se desarrollaron en torno al trigo, las civilizaciones del extremo oriente hicieron lo propio con el arroz y las de América cultivaron el maíz.

De los cereales, los humanos empleamos como alimento el grano. Éste contiene no sólo el embrión de una nueva planta sino también una provisión de alimentos para nutrirla en sus estadios iniciales. Contiene las cinco categorías de nutrientes (carbohidratos, proteínas, grasas, minerales y vitaminas), de modo que un grano entero de cereal, si su valor nutritivo no se destruye a causa de los modernos métodos de refinado, resulta mejor que cualquier otro producto vegetal para suministrar una ración adecuada.

Resulta evidente que el cultivo de una planta con semejantes ventajas goce de una distribución a nivel mundial. De hecho, el trigo se cultiva en todo el mundo, desde los límites del Ártico hasta cerca del Ecuador, aunque la cosecha es más productiva entre los 30 y 60° de latitud Norte y entre 27° y 40° de latitud Sur. Las altitudes varían desde el nivel del mar a los 3.050 m. en Kenia y 4.572 m. en el Tíbet. Es adaptable a

condiciones diversas, desde las xerofíticas, hasta las de la costa. Las variedades cultivadas que son de muy diferente genealogía y crecen bajo condiciones de suelo y clima muy variados, mostrando características muy diversas. De todos modos, atendiendo a factores edafológicos, el mejor cultivo del trigo se consigue en terreno cargado de marga y arcilla, aunque el rendimiento es satisfactorio en terrenos más ligeros. Si atendemos a la climatología, el trigo prospera en climas subtropicales, moderadamente templados y moderadamente fríos. Lo más apropiado es una pluviosidad anual entre 200 y 800 mm, más abundante en primavera que en verano. La temperatura media en el verano debe ser superior a 13 °C (Garza, 2001).

La primera previsión de la FAO para la producción de trigo en 2015 asciende a 720 millones de toneladas (t), incluyendo una estimación preliminar para los países del hemisferio sur que comenzaron la siembra en agosto. A este nivel, la producción se situaría un 1% por debajo de la producción récord de 2014, fundamentalmente debido a la caída prevista en Europa. En este continente, las estimaciones preliminares para la *Unión Europea* (UE) apuntan a una superficie sembrada de trigo para la cosecha de 2015 similar a la del año anterior. Suponiendo que los rendimientos descienden a niveles medios tras los máximos del año pasado, se prevé provisionalmente que la producción disminuya en un 5% con respecto a la producción récord de 2014. En los demás países de *Europa*, principalmente en la región de la *Comunidad de Estados Independientes* (CEI), también se espera que la producción disminuya. El frío y las intensas heladas han afectado a casi una quinta parte de los cultivos de invierno en la Federación Rusa y, por tanto, se espera que los rendimientos decrezcan ligeramente con respecto a los elevados valores del año pasado. Aunque se prevé un aumento de la superficie total sembrada (incluyendo la cosecha de primavera), se espera que la producción disminuya hasta los 55 millones de toneladas (MMt) debido a unos rendimientos menores. Por ello, se estima que la Unión Europea, con 147 MMt, será el principal productor mundial de trigo, seguido de China (126 MMt), India (94,5 MMt), EEUU (56 MMt), y Rusia (55 MMt), siendo la producción de ésta última casi el doble de la de los siguientes países, Canadá (30 MMt) y Australia (26 MMt). Estas siete naciones producen casi el 75% del total del trigo que se cultiva en el mundo (FAO, 2015).

Otro factor a tener en cuenta es el tradicional desequilibrio existente entre producción y utilización, que conlleva la generación de excedentes, lo que justifica la existencia de reservas estratégicas a nivel mundial para dosificar su uso. Según los pronósticos actuales, y dado que se prevé una considerable acumulación de existencias (por ejemplo, se estima que las existencias mundiales de trigo asciendan a 199 MMt en 2015), la relación entre las existencias mundiales de cereales y su utilización pasaría de un 23,5% en 2013/14 a un 25,4% en 2014/15, alcanzando el nivel más alto de los últimos 13 años. Aunque se prevé que el consumo humano mundial de cereales crezca un 1,4% (15 MMt) hasta los 1.108 MMt en 2014/15, lo que supondría un consumo medio per cápita de 153,3 kg, ligeramente superior al promedio de 2013/14, y el consumo de trigo y arroz se incrementen un 1,3% y un 1,5%, suponiendo un consumo per cápita de 67,6 y de 57,6 kg, respectivamente, respecto a la temporada anterior. Estos valores se muestran suficientes de cara a mantener estable la disponibilidad de alimentos (FAO, 2015).

En España, la superficie cultivada de cereales, excluida la de arroz, ha mostrado en el pasado una evolución claramente descendente. En concreto, desde 2002 hasta 2010, la superficie de cereales se redujo un 12%, pasando de los 6,6 millones de hectáreas (ha²) de 2002 a los 5,8 millones de ha² de 2011 (MAGRAMA, 2015a). Sin embargo, esta tendencia se ha invertido y en la actualidad (campaña 2014/15) la superficie destinada a cultivar cereales ha crecido hasta 6,2 millones de ha². El rendimiento medio, por el contrario, ha modificado la tendencia hacia la mejora que siguió hasta 2011 (3,4 t/ha como promedio del último quinquenio), para volver a caer a valores de 3,2 t/ha.. En particular, el cultivo del trigo en España ha arrojado en 2014/15 una producción de 6,49 MMt (MAGRAMA, 2015b).

En Andalucía se observa igualmente esta tendencia. En nuestra comunidad autónoma el principal cereal cultivado en el año 2014 fue el trigo duro (196.030 ha²), seguido del trigo blando (185.560 ha²), produciéndose 609.440 t del primero y 616.010 t del segundo (CAPDER, 2014).

En consecuencia, se deduce fácilmente la extraordinaria importancia que posee este cereal tanto a nivel económico como alimentario, y considerando todos los factores expuestos, se constituye como un perfecto candidato para el estudio del presente trabajo.

1.3.2. El trigo. Características y composición.

Si atendemos a la definición del Diccionario de la Real Academia de la Lengua Española (RAE), el término **trigo** (del lat. *triticum*) se define, en el contexto que nos ocupa, como “*género de plantas de la familia de las Gramíneas, con espigas terminales compuestas de cuatro o más carreras de granos, de los cuales, triturados, se saca la harina con que se hace el pan. Hay muchas especies, y en ellas innumerables variedades*”. También se define como “*grano de esta planta, o conjunto de granos de esta planta*”.

El trigo es una planta herbácea, de altura en su madurez comprendida entre 60 y 120 cm. Su tallo es recto, cilíndrico y hueco, y presenta esporádicamente espículas de 2 a 5 flores, con *glumas* que pueden estar o no aisladas, e insertas en el raquis de la espiga. La hoja es lanceolada, con un ancho de 0,5 a 1 mm, y una longitud de 5 a 25 cm, según variedad. En cada nudo nace una hoja, esta se compone de *vaina* y *limbo*, entre estas dos partes existe una que recibe el nombre de *cuello*, de cuyas partes laterales salen unas prolongaciones llamadas *aurículas*. Cada planta tiene de 4 a 6 hojas. Las raíces del trigo son fasciculadas, finas y dispersas, semejantes a las de la cebada o de la avena. La espiga está formada por espiguillas dispuestas en un eje central denominado *raquis*. Las espiguillas contienen de 2 a 5 flores que formaran el grano. No todas las flores que contiene una espiguilla son fértiles, el número de espiguillas varía de 8 a 12 según las variedades (Garza, 2001).

1.3.2.1. Características anatómicas del grano.

El grano es el fruto de esta planta. Posee forma ovalada con extremos redondeados, en uno de ellos sobresale el *germen*, y en el otro hay un mechón de pelos finos conocido como *pincel* o *cepillo*. A lo largo de la cara ventral hay una depresión o *surco* que es una invaginación de la aleurona y todas las cubiertas. En el fondo del surco hay una zona vascular fuertemente pigmentada. El grano está protegido por el *pericarpio*, de color rojo o blanco según las variedades, el resto que es en su mayor parte del grano está formado por el *endospermo* (Figura 13).

Si analizamos con mayor detalle la estructura del grano de trigo, encontraremos desde el exterior hacia el interior las siguientes estructuras:

1. Pericarpio. Es la envoltura del fruto. En el grano maduro de trigo, el conjunto del pericarpio es fino y apergaminado, las capas externas frecuentemente se desprenden durante la limpieza o acondicionamiento. El pericarpio envuelve a la semilla y está compuesto de varias capas de células. Básicamente esta estructura se divide en *epicarpio* (o *epidermis*), *mesocarpio* (o *hipodermis*) y *endocarpio* (formada a su vez por células *intermedias*, *cruzadas* y *tubulares*). Las funciones primordiales del pericarpio son proteger el grano contra agentes bióticos externos (insectos, microorganismos), impedir la pérdida de humedad y conducir y distribuir el agua y otros nutrientes durante germinación. El pericarpio constituye 5-7% del peso del grano. Está caracterizado por contener alto contenido de fibra y cenizas y carece totalmente de almidón. Es de espesor variable.

2. Testa o cubierta de la semilla. La testa está firmemente adherida a la parte ventral de las células tubulares. Consiste en uno o dos estratos de células. Este estrato contiene los pigmentos que dan el color al grano de trigo. Además, existen variantes genéticas que determinan que sus células contengan taninos condensados, los cuales pueden en primer lugar producir coloraciones parduzcas y oscuras en el grano, y además inducen sabores amargos o astringentes, por lo que las semillas son más resistentes al ataque de pájaros. Otra ventaja es que el gran contenido de taninos es menos susceptible a los hongos y a germinar en la panícula. Desafortunadamente los taninos desmerecen la calidad nutricional porque baja la digestibilidad de la proteína y tienen la capacidad de ligar a enzimas digestivas disminuyendo notablemente su capacidad hidrolítica (Garza, 2001).

3. Aleurona. Se encuentra bajo el tejido nucelar. Sus células son muy ricas en proteínas, lípidos, vitaminas y minerales. Sin embargo, al estar dotadas de gruesas paredes de celulosa, indigestibles para los humanos, los nutrientes quedan atrapados en su interior, y únicamente se liberan triturando el grano en la molienda. Esta capa juega un papel muy importante durante la germinación porque sintetiza las enzimas indispensables para lograr desdoblar los compuestos del endospermo. En el caso específico del trigo, la capa de aleurona se considera como parte del salvado (constituye

junto con la capa nucelar algo más del 60% del salvado), y se remueve durante el

proceso de molienda seca para producir harinas blancas o refinadas. Los llamados trigos blancos han sido mejorados para bajar la cantidad de pigmentos en la capa de aleurona y

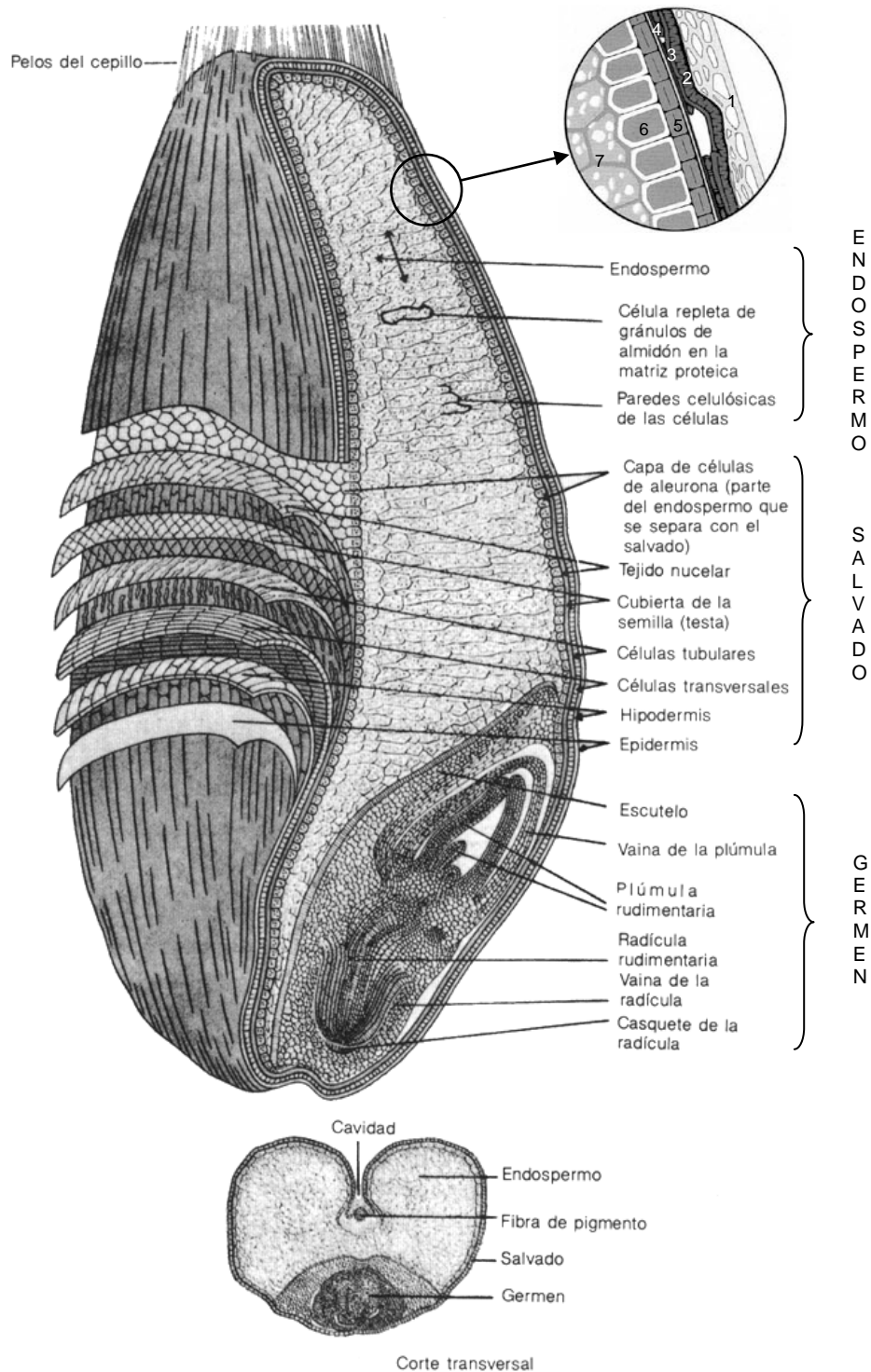


Figura 13. Estructura del grano de trigo (Detalle: 1 Epidermis, 2 Hipodermis, 3 Células tubulares, 4 Testa, 5 Tejido nucelar, 6 Aleurona, 7 Endospermo). Adaptado de Fennema (1993), y Pamplona (2006).

sobre todo para usarse en la producción de panes integrales con mejor color y sabor.

El conjunto de capas descritas hasta ahora dará lugar tras la molienda al *salvado*, que supone aproximadamente el 15% del peso seco del grano, según la variedad genética escogida y del tipo de molturación empleado (Dobraszczyk, 2003).

4. *Endospermo*. Está formado por células cuyas paredes que varían de tamaño, forma y composición en las diferentes partes del endospermo. Se compone principalmente de almidón y proteína. Supone un 82-85% del peso del grano (Belitz y Grosch, 1988). Puesto que este estrato no es ni anatómica ni composicionalmente homogéneo, resulta interesante diferenciar el endospermo en tres fracciones:

- a) *Endospermo periférico*. Lo constituyen las células del endospermo adyacentes a la *aleurona*; son más pequeñas y de forma más cúbica que las situadas más interiormente. Se caracteriza por su alto contenido proteico, en torno a un 20%, y por contener gránulos de almidón comparativamente más pequeños, angulares y compactados que los de los otros estratos. También lípidos en un 20%, principalmente contenidos en esferosomas, minerales, oligoelementos y compuestos traza como el ácido fítico. Las paredes de estas células son gruesas con alto contenido de fibra y exhiben fluorescencia cuando se observan bajo luz ultravioleta. Esta capa ha sido asociada con bajas tasas de digestibilidad de nutrientes. Algunos procesos como el laminado, tratamiento térmico con vapor, micronización y explosión o reventado tienen como objetivo principal destruir o modificar esta capa de tal manera que las enzimas digestivas tengan un mejor acceso al sustrato.
- b) *Endospermo vítreo*. En íntimo contacto con el estrato anterior, sus células difieren morfológicamente de las anteriores, de modo que son alargadas en el sentido radial (*células prismáticas* del endospermo). Las células maduras del endospermo maduro contienen básicamente cuatro estructuras: paredes celulares, gránulos de almidón, matriz y cuerpos proteicos. Sus paredes celulares son delgadas y encierran a los demás componentes. En ellas hay un alto contenido de fibra insoluble (celulosa y beta-glucanos) y soluble (pentosanos). Los gránulos de almidón ocupan la mayoría del espacio celular y están rodeados y separados por la matriz proteica que sirve para mantener la estructura interna de la célula. Los

cuerpos proteicos son redondos y muy pequeños si se comparan con las unidades de almidón. Están dispersos en el espacio celular y en su mayoría incrustado en la membrana de los gránulos de almidón. En las células del endospermo vítreo no existen espacios de aire y los gránulos de almidón están bien recubiertos por la matriz proteica, por lo que adquieren formas angulares ó poligonales. Esta estructura tiene una apariencia vítrea o traslúcida debido a que la luz no es difractada cuando pasa a través del endospermo.

- c) *Endospermo con almidón*. El endospermo almidonado se encuentra encerrado por el vítreo. Es decir, se encuentra en la parte más céntrica del grano. Contiene las mismas estructuras del endospermo vítreo, pero las unidades de almidón son de mayor tamaño y menos angulares; la asociación entre los gránulos de almidón y la matriz proteica es más débil y las unidades el almidón tienen menos incrustaciones de los cuerpos proteicos, las paredes celulares son más delgadas y en general tienen un menor contenido de proteína que el anterior, y constituidas principalmente por pentosanos en un 75% en forma de arabinoxilana. En otras palabras, estas estructuras no están aprisionadas como en el endospermo vítreo. Esto en virtud de la presencia de minúsculos espacios de aire que dan al endospermo su apariencia almidonada u opaca. La proporción entre ambos endospermos determina la dureza y densidad del grano y por consiguiente muchos factores que afectan el procesamiento de alimentos, como por ejemplo, la eficiencia durante el decortinado; la molienda seca y húmeda y los tiempos óptimos de cocimiento son fuertemente influenciados por la dureza del grano. El almidón se encuentra en forma de gránulos lenticulares o esféricos unidos fuertemente entre la proteína que rellena los espacios intergranulares. El tamaño y forma de los granos de almidón a las células del endospermo son sencillos. Tienen dos tamaños: grandes, con 15-30 μm de diámetro (\varnothing), y pequeños, 1-10 μm , mientras que los de las células del endospermo de la sub-aleurona, son principalmente de tamaño intermedio, de 15 μm de \varnothing .

5. *Germen (o embrión)*. Aunque constituye la fracción minoritaria de las estudiadas hasta ahora, representando tan sólo un 3% en peso del grano completo (Dobraszczyk, 2003), posee las estructuras para la germinación de una nueva planta. El germen se caracteriza por carecer de almidón y por su alto contenido de aceite, proteína,

azúcares solubles y cenizas. Además, es alto en vitaminas B y E y genera la mayoría de las enzimas para el proceso de germinación. De los cereales, el mijo perla, el maíz y el sorgo contienen la mayor proporción de germen. Básicamente el germen encierra al eje embrionario y al escutelo o escudo.

- a) *Escutelo*. Esta estructura se encuentra adherida o fusionada al endospermo por medio del escudo. Este tejido y su epitelio son morfológicamente el único cotiledón de las gramíneas. Sirve como almacén de nutrientes y como puente de comunicación entre la plántula o embrión en desarrollo y el gran almacén de nutrientes del endospermo. El escutelo es el asiento de la mayor parte de la vitamina B.
- b) *Eje embrionario*. El axis o eje embrionario resulta del proceso de diferenciación del embrión. Está formado por la *radícula* y la *plúmula* (cubiertas por el *coleóptilo*) que formarán las *raíces* (raíz primaria cubierta por la *coleorriza* y raíces laterales secundarias) y la parte vegetativa de la planta.

1.3.2.2. Composición Química.

El grano maduro del trigo tiene una composición característica. Desde muy antiguo, algunos autores (Paláu, 1788; Risueño, 1834) se han referido a él como el “huevo vegetal”, puesto que contiene la mayoría de los diferentes tipos de nutrientes. Contiene agua, aproximadamente un 14%, hidratos de carbono, que comprenden fundamentalmente fibra bruta, almidón, maltosa, sacarosa glucosa, melibiosa, pentosanos, galactosa, rafinosa; compuestos nitrogenados, principalmente proteínas como albúmina, globulina, prolamina, y gluteínas; lípidos incluyendo ácidos grasos como el mirístico, palmítico, esteárico, palmitoléico, oléico, linoléico, linolénico; minerales (K, P, S, Cl) junto con pequeñas cantidades de vitaminas (inositol, colina, y varias del complejo B), enzimas (β -amilasa, celulasa, glucosidasas) y otras sustancias como pigmentos. Con esta composición posee un aporte energético elevado, de modo que los datos existentes en la literatura científica atribuyen para los diferentes alimentos elaborados con trigo valores raramente inferiores a las 200 kcal/100 g. (Potter y Hotchkiss, 1995; Souci *et al.*, 2000; Mataix y Avilés, 2003; García-Villanova y Guerra, 2010; Moreno-Rojas, 2000).

Estos nutrientes se encuentran distribuidos en las diversas zonas del grano de trigo, y como se ha visto con anterioridad, algunos se concentran en determinadas localizaciones. El almidón está presente mayoritariamente en el endospermo, la fibra bruta está confinada casi exclusivamente en el salvado y la proteína se encuentra por todo el grano. Aproximadamente la mitad de los lípidos totales se encuentran en el endospermo, la quinta parte en el germen y el resto en el salvado, pero la aleurona es más rica que el pericarpio y testa. Más de la mitad de las sustancias minerales totales están presentes en el pericarpio, testa y aleurona. En la Tabla 6 se puede observar el porcentaje de estos nutrientes en su forma natural, y su zona de localización.

1.3.2.2.1. Hidratos de carbono.

Los hidratos de carbono presentes en los cereales incluyen el almidón, claramente predominante, la celulosa, hemicelulosas, pentosanos, dextrinas y azúcares. Representan aproximadamente un volumen que supera el 60% en los cereales (Potter y Hotchkiss, 1995; García-Villanova y Guerra, 2010). En el trigo encontramos fundamentalmente:

1. Almidón. Es el hidrato de carbono más importante no sólo de todos los cereales, sino de todos los tejidos vegetales no asociados a la pared celular. Constituye aproximadamente el 64 % de la materia seca del grano completo de trigo y supera el 70 % de su endospermo. Está formado por dos componentes principales: amilosa (25-27%), un polímero esencialmente lineal de α -(1-4) glucosa, y amilopectina (73-75%), una estructura ramificada al azar por cadenas α -(1-4) glucosa unidas por ramificaciones α -(1 - 6). El almidón es insoluble en agua fría. Sin embargo, cuando se calienta con agua, la absorbe, y se hincha progresivamente, hasta que finalmente se rompe su estructura; este fenómeno se llama gelificación. Esto reviste gran interés tecnológico, puesto que durante la molturación se lesionan mecánicamente los granos de almidón, pudiendo alterarse su estructura, y condicionando *a posteriori* el proceso de cocción de los productos panarios.

Tabla 6. Composición química de las diferentes partes del grano de trigo, expresados porcentualmente en base seca. (Belitz y Grosch, 1988; Dobraszczyk, 2003).

	% del peso	Almidón	Proteína	Lípidos	Fibra bruta ^{1,2}	Celulosa ¹	Pentosanos	Minerales
Trigo completo	100	60-70	10-14	1,5-2,5	18-20	3-4	5-8	1,6-2,0
Endospermo	82-85	70-85	8-13	1-1,6	3,7	0,5	0,5-3,0	0,3-0,8
Salvado	15	0,1	7-8	1-5	15,8	3,5	30-40	3-10
Germen	3	20	35-40	15	0,5-0,6	1,6	20	5-6

¹ Calculados a partir de datos originales de Belitz y Grosch (1988).

² En la determinación de fibra bruta están incluidas la celulosa y las pentosas.

2. *Fibra*. Es un conjunto de compuestos de la membrana celular. Son carbohidratos del tipo polisacárido que no se digieren por carencia de enzimas específicas para ello en el cuerpo humano. Se dividen para su análisis en dos partes:

- a) La *fibra cruda* que se evalúa como la porción de los hidratos de carbono (más lignina) insoluble en ácidos diluidos y en álcalis bajo determinadas condiciones.
- b) La *fibra no digerible* que es la parte del producto que queda sin digerir en el tubo digestivo, comprende: celulosa, polisacáridos no celulósicos (gomas, mucílagos, péctinas, hemicelulosas) y también lignina, un polímero aromático no hidrocarbonatado. La cifra de fibra no digerible es siempre mayor que la de fibra cruda, ya que una parte de los componentes de la fibra no digerible se degrada durante la valoración de la fibra cruda; sin embargo, la relación es constante.

En resumen, las membranas de las células vegetales constituyen la mayor parte de la llamada “fibra dietética”. Al respecto, el trigo ha sido el cereal más ampliamente estudiado como fuente de fibra (Sumczynski *et al.*, 2015). Ésta se incorpora a la dieta a partir del consumo de harina integral y productos elaborados con ella. Como se verá más adelante (epígrafe 1.3.4, apartado “salvado”, página 103), el contenido en fibra dietética de la harina integral variará en función de la cantidad y de la fracción correspondiente de salvado adicionado. En este aspecto, no sólo es importante la cantidad de fibra dietética presente, sino también la proporción en que están presentes los constituyentes de la misma. Las propiedades funcionales de la celulosa, las

hemicelulosas y la lignina son diferentes, y por tanto su papel en la alimentación humana varía. Algunas fracciones de la fibra dietética tienen la cualidad de absorber y retener agua, facilitando el tránsito por el intestino del bolo alimenticio; además disminuyen la colesterolemia. La fibra, al llegar al colon, es atacada por la flora bacteriana y sufre un proceso de fermentación, que permite ácidos grasos de cadena corta (acético, propiónico, butírico) que posteriormente se metabolizan, además de favorecer el desarrollo de la flora bacteriana y células epiteliales. Sin embargo, existen algunos efectos negativos relacionados con la fibra dietética, como la interferencia en la absorción de elementos minerales (calcio, zinc, magnesio), ácidos grasos esenciales y vitaminas liposolubles, llegando en casos extremos a provocar carencias. Por ello la fibra se debe consumir en su justa medida (Mengod, 1999). De todos modos, numerosas referencias avalan el papel beneficioso desempeñado por la fibra dietética en la salud. Smith y Tucker (2011) hallaron en estudios epidemiológicos que la fibra cereal está relacionada con muchos efectos beneficiosos para la salud, como descensos en la mortalidad, y reducción del riesgo de padecer enfermedades crónicas como obesidad, enfermedades cardiovasculares, y diabetes tipo 2; además hace referencia a diferentes ensayos que han demostrado una mejora en el metabolismo de los glúcidos y los lípidos (Escarnot *et al.*, 2015). La preocupación del consumidor por seguir un modo de vida más saludable ha ocasionado un incremento significativo en el desarrollo por parte de la industria alimentaria del número de alimentos enriquecidos con este elemento (Jacobs *et al.*, 2015).

1.3.2.2.2. Proteínas.

El contenido medio en proteínas del trigo es aproximadamente de un 12% (García-Villanova y Guerra, 2010), aunque la variabilidad que puede apreciarse en los valores de la Tabla 6 tiene su explicación en las diferencias entre estirpes cultivadas. Las proteínas de las diferentes harinas de cereales varían en su composición de aminoácidos, pudiendo encontrar en ellas 18 diferentes. Como norma general, podemos decir que el contenido en lisina es bajo en todos los cereales (García-Villanova y Guerra, 2010) y especialmente en el trigo, hasta el punto de constituirse como el aminoácido limitante en este cereal (Kent y Evers, 1994). El contenido en metionina es

también pobre, especialmente en el trigo, centeno, cebada, avena, y maíz. El contenido proteico del trigo puede verse significativamente incrementado durante el cultivo, pero desafortunadamente existe una correlación negativa entre el contenido en lisina, expresada como porcentaje de proteína, y el porcentaje proteico total, en las variedades de trigo común y duro (Anjum *et al.*, 2005). Con la finalidad de corregir estas deficiencias algunos investigadores han empleado técnicas de mejora genética (Álvarez, 2000), aunque sólo se ha conseguido obtener determinadas estirpes de cebada rica en lisina, y en diversos tipos de maíz. Por ello, los alimentos preparados con trigo son fuentes de proteínas incompletas desde el punto de vista nutricional. Esto significa que pudiera contener los 8 aminoácidos esenciales pero no todos ellos en niveles adecuados, así que la combinación del trigo con otros alimentos proporcionaría, de ser correcta, una proteína completa. Sin embargo, sin prestar atención a su valor biológico, el trigo posee cuantitativamente mayor porcentaje proteico si se compara con otros cereales como el arroz y el maíz. De todos modos, se puede afirmar que la *lisina* es el aminoácido limitante al evaluar el valor biológico de los aminoácidos de las proteínas no sólo del trigo, sino, en general, de prácticamente todos los cereales (Potter, 1995; Álvarez, 2000; García-Villanova y Guerra, 2010).

La porción proteica del grano de trigo está localizada en el endospermo, embrión y escutelo en mayor abundancia (Tabla 7).

Los resultados de varias investigaciones (Peña, 2003; Rosell *et al.*, 2003) han demostrado suficientemente que el comportamiento de la harina de trigo durante la panificación se encuentra íntimamente relacionado con algunas de sus proteínas. Tanto es así, que antiguamente los investigadores clasificaban las proteínas del trigo de acuerdo con su solubilidad. Siguiendo este criterio en 1907 Osborne clasificó las proteínas del trigo en 4 categorías, conocidas como *fracciones de Osborne*, y aún empleadas en la actualidad. Estas fracciones reciben una denominación específica en cada cereal y que para el trigo se han consignado en cursiva en el texto que aparece a continuación. Así, la extracción sucesiva de una muestra de harina de trigo produce un 14,7% de albúminas hidrosolubles (*leucosina*), un 7,0% de globulinas (*edestina*) insolubles en agua pero solubles en soluciones salinas (por ejemplo, NaCl 0,4 M), y un 32,6% de prolaminas (*gliadina*) solubles en etanol acuoso del 70%. Las glutelinas o

Tabla 7. Contenido proteico de las diferentes partes del grano (Simmonds *et al.*, 1973; García-Villanova y Guerra, 2010).

<i>Parte del grano</i>	<i>Proporción de semilla</i>	<i>Contenido proteico (N · 6,25)</i>	<i>Proporción de proteína en la semilla</i>
Pericarpio	8,0	4,4	4,0
Aleurona	7,0	19,7	15,5
Endospermo	82,5	28,7	72,5
<i>Externo</i>	12,5	13,7	19,4
<i>Medio</i>	12,5	8,8	12,4
<i>Interno</i>	57,5	6,2	40,7
Embrión	1,0	33,3	3,5
Escutelo	1,5	26,7	4,5

gluteninas (45,7%) quedan en el residuo de la harina, y se pueden solubilizar parcialmente con ácidos diluidos, y completamente sólo previa reducción de los puentes disulfuro mediante detergentes como el dodecilsulfato sódico (Belitz y Grosch, 1988).

Las albúminas y globulinas derivan principalmente de los residuos citoplasmáticos y de otras fracciones subcelulares que forman parte del grano. Así, las enzimas se encuentran presentes en las dos primeras fracciones de Osborne, mientras que las prolaminas y glutelinas son proteínas de reserva.

Si consideramos que el 80-85% de la proteína del endospermo son prolaminas (*gliadina*) y fracciones gluteínicas, en una proporción aproximada 2:3, podremos extraer conclusiones acerca del comportamiento de estas harinas en la panificación: las prolaminas son responsables preferentemente de la viscosidad, y las glutelinas de la elasticidad de la masa panaria (Belitz y Grosch, 1988). Hay que decir que el gluten es un complejo formado por las gliadinas y las gluteninas por efecto del mezclado y la hidratación. Éste puede prepararse a partir de la harina de trigo lavándola cuidadosamente con agua abundante. El residuo gomoso que de esta forma se obtiene contiene aproximadamente un 75-85% de proteína, y un 5-10% de lípidos con respecto a su residuo seco, pudiendo incluir también cantidades variables de almidón y de albúminas y globulinas. El complejo de gluten hidratado está constituido por una red viscoelástica tridimensional, que es la que le proporciona a la harina de trigo sus

apreciadas características de panificación. Las propiedades reológicas del complejo de gluten parecen depender de su elevado contenido de grupos amídicos, responsables de los enlaces de hidrógeno; de su gran contenido de prolina, que rompe la estructura secundaria; de la existencia de un número suficiente y de una ubicación adecuada de los aminoácidos hidrofóbicos, que contribuyen a la interacción entre gluteína y la gliadina, y de la presencia de grupos de hemicistina, que permiten la formación de enlaces disulfuro intra e intermoleculares. Es más, la específica composición aminoacídica de las proteínas de las especies de la tribu *Triticeae* determinan que sus prolaminas (*gliadina* en el trigo) produzcan la aparición de la celiaquía en las personas susceptibles de padecerla, mientras que esta misma especificidad en cuanto a aminoácidos hace que estas personas pueden consumir sin problemas otros cereales sin que sus prolaminas (*secalina* en el centeno, *hordeina* en la cebada, *zeina* en el maíz, etc.) induzcan la aparición de la enfermedad.

1.3.2.2.3. Enzimas.

En el trigo podemos encontrar la mayoría de las enzimas características de los cereales, y hay que tener en cuenta que algunas de ellas poseen gran relevancia tecnológica. De este modo, las *amilasas* (α y β) son de especial interés. Su actividad óptima es deseable para la formación de la masa panaria en presencia de levaduras. En los granos maduros, la actividad α -amilasa es mínima, aumentando de forma brusca durante la germinación (Belitz y Grosch, 1988). Este hecho ocasiona que en condiciones de recolección o almacenamiento con temperatura y humedad altas pueda producirse una germinación prematura no apreciable externamente, lo que conlleva un incremento de la actividad amilasa y una degradación del almidón durante el proceso de panificación, dando lugar a defectos en el procesado; se reduce la cantidad de agua que puede adicionarse a la harina, obteniéndose una masa más blanda de lo deseable, y en el pan produce una miga blanda y pegajosa que dificultando el rebanado. En definitiva, la actividad de la α -amilasa se emplea en la industria como indicador clave de la calidad panaria del trigo, para lo que se suele emplear el test del *número de caída de Hagberg* (Dobraszczyk, 2003).

Diferentes autores señalan la existencia en el trigo de *proteasas*. Con un pH óptimo en torno a 4 ó 5, estas enzimas pueden romper los enlaces del gluten, ablandando su estructura y afectando por tanto a la panificación (Peña y Salazar, 1994; Moros, 2004).

En el germen del grano de trigo existe una *esterasa*, la hidrolasa de los ésteres carboxílicos. Y además de ésta podemos encontrar una *lipasa*, que por concentrarse mayoritariamente en el salvado difícilmente puede ser la causante del incremento de ácidos grasos libres detectado en harinas no integrales almacenadas; este aumento es más bien debido a lipasas procedentes del metabolismo de diferentes microorganismos presentes en la harina. La presencia de *lipoxigenasa* provoca en el trigo la oxidación del ácido linoléico a ácidos 9-hidroperóxido. Aunque oxida lentamente los carotenoides, puede ocasionar la pérdida del color amarillo de productos a base de pasta. Aunque ambas se encuentran en cantidades significativamente reseñables, al pH normal de la masa de trigo la *catalasa* es más activa que la *peroxidasa*. Actúan como catalizadores de la oxidación del ácido ascórbico a ácido dehidroascórbico, por lo que deben tenerse en consideración al adicionar ácido ascórbico como mejorador de harinas (Belitz y Grosch, 1988).

Teniendo en cuenta lo descrito anteriormente, los efectos que sobre los productos alimenticios derivados del trigo producen estas enzimas, hacen muy recomendable su inactivación mediante tratamiento térmico, operación ésta muy frecuente en la industria (Brenes y Brenes, 1993; Jiménez *et al.*, 2004; Drago *et al.*, 2007).

1.3.2.2.4. Lípidos.

Como ya se ha señalado con anterioridad (Tabla 6), el grano de trigo posee en torno a un 2% de lípidos. Este grupo es minoritario, incluso por debajo del contenido en fibra indigerible, que oscila entre el 3 y el 4%. En cualquier caso, el espectro del contenido de ácidos grasos que podemos encontrar en un vegetal determina las propiedades funcionales del aceite que se pueda extraer de él, aunque está claro que a la vista del contenido lipídico total del trigo, los tratamientos tecnológicos a los que se someten a esta semilla no irán encaminados a la obtención de aceite. Es importante

señalar que el ácido graso predominante es el linoléico (57%), que es esencial, seguido del palmítico (18%) y del oleico (16%) (Molero *et al.*, 1997).

Además, la porción lipídica se encuentra de manera más abundante en el germen de trigo, hecho que conlleva serias implicaciones tecnológicas en la industria. El hecho de no retirar el germen de trigo, puede producir rancidez, puesto que no hay que olvidar que esta porción es enzimáticamente muy activa.

1.3.2.2.5. Minerales

El trigo cuenta entre sus componentes con diversos minerales (Tabla 8), localizados mayoritariamente en el pericarpio del grano; la mayoría se encuentra en proporciones no representativas, pero cabe mencionar el contenido de potasio (580 mg/100 g), así como de magnesio (180 mg/100 g) y fósforo (410 mg/100 g) (García-Villanova y Guerra, 2010).

1.3.2.2.6. Vitaminas.

Resulta evidente que entre los componentes del trigo se encuentren también las vitaminas, estando mayoritariamente representadas las del complejo B. De este modo, en la Tabla 8 se recogen las magnitudes en que se encuentran representadas las más representativas.

Tabla 8. Contenido vitamínico del grano de trigo en mg/100g MS* (García-Villanova y Guerra, 2010).

<i>Vitaminas</i>	<i>mg/100g M.S.</i>	<i>Minerales</i>	<i>mg/100g M.S.</i>
Ácido fólico (B9)	56,0·10 ⁻³	Ca	40,0
Ac. Pantoténico (B5)	1,36	Zn	2,4
Biotina (B8)	6,0·10 ⁻³	Cu	0,51
Niacina (B3)	4,83	P	410
Riboflavina (B2)	0,13	Fe	4,4
Tiamina (B1)	0,55	Mg	180
Tocoferoles	2,3-6,8	Mn	3,8
<i>α-tocoferol</i>	1,05	K	580
<i>β-tocoferol</i>	2,40	Na	3,0
Vitamina B6	0,53	-	-

*MS: Materia seca

1.3.3. Clasificación.

Debido a la existencia de una gran variedad de especies de trigo que difieren entre sí en función de sus rendimientos tecnológicos, de su resistencia a la climatología adversa, a los insectos y enfermedades, época de germinación y de cosecha, así como en la composición del grano, la agrupación se debe realizar en base a criterios diferentes:

1. Clasificación por época de cosecha:

El trigo tiene 2 estaciones de crecimiento:

- a) *Trigo invernal*. Se planta en otoño y se cosecha en primavera. Se puede sembrar en lugares como el noroeste de Europa en los que no se congela excesivamente el suelo. El grano germina en otoño y crece lentamente hasta la primavera. Las heladas podrían afectar adversamente a las plantas jóvenes, pero una capa de nieve las protege e induce al aislamiento.
- b) *Trigo primaveral*. Se planta en primavera y se cosecha a principios de otoño. En lugares tales como las praderas canadienses, o las estepas rusas que padecen inviernos demasiado rigurosos para la sementera invernal, se siembra el trigo en primavera, lo más pronto posible, de manera que se pueda recoger la cosecha antes de que comiencen los hielos de otoño.

Las características climáticas de las localidades donde se cultiva el trigo de primavera son la máxima pluviosidad en primavera y comienzo de verano y máxima temperatura en pleno y final de verano; estas condiciones favorecen la producción de granos de maduración rápida, con endospermo de textura vítrea y alto contenido proteico adecuado para la panificación. El área de producción de trigos de primavera se va extendiendo progresivamente hacia el norte, en el hemisferio norte, con la introducción de variedades nuevas cultivadas por sus características de maduración rápida.

El trigo de invierno, cultivado en un clima de temperatura y pluviosidad más constantes, madura más lentamente produciendo cosechas de mayor rendimiento y menor riqueza proteica, más adecuado para galletas y pastelería que para panificación.

2. Clasificación según la textura del endospermo.

Esta característica del grano está relacionada con la forma de fraccionarse el mismo durante la molturación; el carácter vítreo-harinoso se puede modificar con las condiciones de cultivo. El desarrollo de la cualidad harinera, parece estar relacionado con la maduración.

- a) *Trigo vítreo*. La textura del endospermo puede ser vítrea (acerada, pétrea, cristalina, córnea). El *peso específico*¹ de los granos vítreos es mayor por lo general que el de los granos harinosos (1422 daN/m³, Bailey, 1916). El carácter vítreo es hereditario, pero también se ve afectado por las condiciones ambientales. Así, el *T. aegilopoides*, el *T. dicoccoides*, el *T. monococcum* y el *T. durum*, tienen granos vítreos. El carácter vítreo se puede inducir con el abono nitrogenado o con fertilizantes y se correlaciona positivamente con altos contenidos de proteína; el carácter harinoso se correlaciona positivamente con la obtención de grandes rendimientos de grano (Gómez Pallarés *et al.*, 2007). Los granos son traslúcidos y aparecen brillantes contra la luz intensa. El endospermo vítreo carece de estas fisuras. Los granos a veces, adquieren aspecto harinoso a consecuencia de algunos tratamientos, por ejemplo por humedecer y secarlos repetidamente o por tratamiento con calor (Arriaga *et al.*, 1980).
- b) *Trigo harinoso*. Su peso específico es significativamente inferior (1405, daN/m³, Bailey, 1916). La textura del endospermo es harinosa (feculenta, yesosa). El carácter harinoso es hereditario y afectado por las condiciones ambientales; de este modo se favorece con las lluvias fuertes, suelos arenosos ligeros y plantación muy densa, y depende más de estas condiciones que del tipo de grano cultivado. La opacidad de los granos harinosos es un efecto óptico debido a la presencia de

¹ El *peso específico* (*Pe*), también denominado peso hectólitro o densidad aparente, expresa el peso del grano por unidad de volumen. Habitualmente se expresa en kg/hl, aunque también puede encontrarse en newtons por metro cúbico (N/m³). La medida de este parámetro está influenciado por los espacios vacíos intercalares, el contenido en agua del grano y la naturaleza y cantidad de las impurezas presentes en la muestra. El peso específico nos da una medida del rendimiento en sémola del grano. Las lluvias producidas al final del ciclo favorece la formación de un grano de buen peso específico, en cambio si las precipitaciones en esas fechas van acompañadas de temperaturas no muy altas, es fácil que el número de granos harinosos aumente, lo cual disminuye el valor del peso específico. Como medida discriminatória de la calidad en virtud del peso específico pueden definirse los siguientes umbrales:

Pe < 78 kg/hl: deficiente.

78 kg/hl Pe < 82 kg/hl: normal.

Pe > 82 kg/hl: excelente.

(López-Bellido, 1999)

diminutas vacuolas o fisuras llenas de aire, entre y dentro de las células del endospermo. Las fisuras forman superficies reflectantes interiores que impiden la transmisión de la luz y dan al endospermo una apariencia blanca. Los granos harinosos son característicos de variedades que crecen lentamente y tienen un período de maduración largo (Garza, 2001).

3. Clasificación según la dureza del endospermo.

La “dureza” y “blandura” son características de molinería, relacionadas con la manera de fragmentación del endospermo. Podemos encontrar:

- a) *Trigos duros*. Los trigos duros producen harina gruesa, arenosa, fluida y eficiente en el cernido, compuesta por partículas de forma regular, muchas de las cuales son células completas de endospermo. Algunas variedades de trigos duros cultivadas en Andalucía son Amilcar, Avispa, Gallareta, Simeto y Claudio (Castilla *et al.*, 2013).
- b) *Trigos blandos*. Los trigos blandos producen harina muy fina compuesta por fragmentos irregulares de células de endospermo, incluyendo una proporción de fragmentos celulares muy pequeños y gránulos sueltos de almidón, y algunas partículas aplastadas que se adhieren entre sí; se cierne con dificultad y tiende a obturar las aberturas de los cedazos. La lesión que se produce en los granos de almidón al moler el trigo duro, es mayor que en el trigo blando. Además, la mayor o menor dureza del grano es una característica que se encuentra directamente relacionada con la existencia de la proteína *friabilina* (Carrillo, 2012), y que se transmite en los cruzamientos y se hereda siguiendo las leyes de Mendel (Bakhella *et al.*, 1992; De la O *et al.*, 2006). El endospermo del trigo duro puede tener el aspecto pétreo o harinoso, pero la fragmentación siempre es la típica del trigo duro.

Se puede asegurar que la dureza es uno de los factores más importantes en el control de la calidad del trigo. Se usa frecuentemente en la industria harinera para clasificar en distintos lotes de acuerdo con las aptitudes esperadas de molturabilidad y panificación (Peña *et al.*, 1997b). En los trigos duros, la fractura tiende a producirse siguiendo las líneas que limitan las células, mientras que el endospermo de los trigos

blandos se fragmenta de forma imprevisible, totalmente al azar. Desde el punto de vista del interés industrial, un trigo duro es aquel que al molturarse produce harina con altos niveles de gránulos de almidón dañados, circunstancia ésta deseable para la producción de pan (Carrillo, 2012). Además la molienda produce en estos trigos duros partículas relativamente angulares que fluyen fácilmente y resultan de fácil manipulación. Por el contrario la molienda de trigos blandos proporciona harinas de partículas relativamente pequeñas de forma irregular que no fluyen fácilmente y tienden a obturar las cribas del molino, lo que unido a su pequeño tamaño de partícula y bajo contenido en almidón dañado las hace más adecuadas para la fabricación de productos diferentes al pan, como bizcochos y galletas (Dobraszczyk, 2003; Castillo, 2012). Algunos autores sostienen que la dureza está relacionada con el grado de adhesión entre el almidón y la proteína, o dicho de otra manera, que depende del grado de continuidad de la matriz proteica (Stenvert y Kingswood, 1977; Barlow *et al.*, 1973; Piot *et al.*, 2000; Turnbull y Rahman, 2002). Por tanto, la dureza afecta a la facilidad con que se desprende el salvado del endospermo. En el trigo duro, las células del endospermo se separan con más limpieza y tienden a permanecer intactas, mientras que en el trigo blando, las células tienden a fragmentarse, desprendiéndose mientras que otra parte queda unida al salvado.

Aún teniendo en cuenta lo anterior, el término “dureza” no posee una definición universalmente aceptada, lo que puede dar lugar a confusión en relación con su significado. Simmonds *et al.* (1973) advirtieron que “*la dureza, con relación al trigo y los cereales, abarca a varios atributos interrelacionados del grano*”. Otros, sin embargo, definen la dureza del trigo como una propiedad mecánica del grano individual, relacionada con la resistencia a la deformación o al aplastado (Greenway, 1969; Pomeranz, 1988; Chasseray, 1994), mientras que otros definen la dureza en términos de diferencias genéticas o varietales, con ciertas variedades clasificadas como duras y otras como blandas (Symes, 1965; Miller *et al.*, 1984; Williams y Sobering, 1986). El primero de estos autores sugirió que un gen era el responsable de la dureza del endospermo, y Law *et al.* (1978), comprobaron que la dureza estaba controlada por un único gen localizado en el brazo corto del cromosoma 5E. Sin embargo, se sabe que es posible tener un trigo genéticamente blando, pero fenotípica y físicamente duro, y trigos genéticamente duros pueden resultar blandos modificando las condiciones ambientales

y de secado (Stenvert y Kingswood, 1977; Hoseney, 1986). Es posible, por consiguiente, que una clasificación varietal o genética no presente necesariamente las características esperadas del grano en cuanto a dureza. En definitiva, la clasificación tradicional en trigos duros y blandos que se describe anteriormente no puede realizarse en términos absolutos, ya que una variedad de trigo genéticamente duro tendrá probablemente una preponderancia de granos físicamente duros, pero al mismo tiempo tendrá una proporción variable de granos físicamente blandos. Por estas y otras cuestiones la única solución para conocer la dureza real es realizar determinaciones basadas en el análisis de un lote determinado de trigo estudiando un gran número de granos individuales. Existen equipos automatizados de determinación de dureza en granos individuales, como el *Perten SKCS 4100* (Gaines *et al.*, 1996; Kaur *et al.*, 2013) o el *Farinograph-AT* (Brabender®).

4. Clasificación según su fuerza.

El concepto “fuerza” en este contexto se relaciona directamente con la aptitud panadera que posee la harina de un trigo determinado. Se refiere más concretamente a la cantidad y calidad de las proteínas que posee. De acuerdo a esto representarán mayor o menor capacidad para resistir el trabajo mecánico durante el amasado, corte, ovillado, sobado, retención de gases de la fermentación y dar pan de volumen adecuado y presentación atractiva.

Si se profundiza un poco más, como norma general la harina de trigo puede contener entre un 6 % y un 20% de proteína, la mayor parte de la cual está en forma de gluten, un material polimérico altamente extensible cuando está en estado hidratado. Tanto la cantidad como la calidad de la proteína del gluten son indicadores clave de la calidad del trigo, especialmente con relación a la fabricación de pan (Tronsmo *et al.*, 2003), y esta calidad para la panificación viene determinada en gran medida por diferencias cuantitativas y composicionales en las proteínas que componen el gluten, y estas proteínas son el principal determinante de las variaciones de calidad entre diferentes variedades de trigo (Dobraszczyk, 2003). De este modo el volumen de la miga, que es el indicador generalmente más usado de la calidad para la panificación, se encuentra directamente relacionado con el contenido en proteína de la harina (Finney y

Barmore, 1948; Kaur *et al.*, 2013). Pero además la calidad de esta proteína resulta igualmente importante, ya que variedades con contenidos de proteínas similares presentan diferencias claramente significativas en los volúmenes desarrollados tras la cocción (Fustier *et al.*, 2007). El gluten contiene un amplio rango de fracciones proticas diferentes en tamaño, peso molecular y solubilidad. Se ha explicado anteriormente que dos fracciones son las mayoritarias: prolamina (*gliadina*) y glutelina (*glutenina*). Las primeras son cadenas simples de menor peso molecular que las segundas, y son responsables de la viscosidad y extensibilidad de la masa; al tiempo las gluteninas confieren propiedades elásticas y resistencia a la expansión, y contribuyen mayoritariamente a la calidad de panificación. De hecho, las gluteninas de alto peso molecular tienen una importancia fundamental porque son las que mayor influencia ejercen sobre la fuerza del gluten. Las gluteninas se separan en dos grupos distintos; las subunidades de bajo peso molecular y las de alto peso molecular. Las subunidades de alto peso molecular (APM) son codificadas por genes en tres *loci* genéticamente diferentes, *Glu-A1*, *Glu-B1* y *Glu-D1*, que se localizan en el brazo largo de los cromosomas 1A, 1B y 1D, respectivamente. Al grupo complejo de genes que codifican a estas gluteninas se les denomina *loci Glu-1* (Payne *et al.* 1984; Southan y MacRitchie, 1999; De la O *et al.*, 2006)

En los programas de mejoramiento genético, el conocimiento de la composición de gluteninas de APM es de importancia porque entre las variaciones alélicas de un locus, algunas de ellas contribuyen positivamente mientras otras lo hacen negativamente. Gupta *et al.* (1990) y Peña (1997) al caracterizar los efectos que tienen las subunidades de glutenina de APM en el potencial de panificación de los trigos, encontraron que genotipos con subunidades de gluteninas de APM 17+18, ó 7+8 en el genoma B y 5+10 en el genoma D tienen una mejor calidad de gluten para panificación que las variedades con subunidades de gluteninas de APM 7+9 en *Glu-B1* y 2+12 ó 3+12 en *Glu-D1*. Para mejorar la calidad de panificación, las características deseables de los progenitores son grano duro o semi-duro, alto contenido de proteína, gluten medio fuerte a fuerte y extensible, y combinación de gluteninas-APM deseables en *Glu-A1*, 7+8, 17+18, 13+16, 7+9 en *Glu-B1* y 5+10 en *Glu-D1* (Payne *et al.*, 1984; Peña, 2003; De la O *et al.*, 2006).

Teniendo en cuenta lo señalado anteriormente, existen diferentes pruebas para comprobar la calidad panaria de la harina de trigo, y la mayoría de ellos se encuentran relacionados con la medición del volumen de la miga de pan. Como pruebas previas al horneado cabe destacar el *test del número de Pelshenke* (Pelshenke, 1933), y el *método del lavado del gluten* (AACC, 1969a,b). El primero mide el tiempo que tarda en disgregarse una bola de masa de harina de trigo sumergida en una solución de levaduras a temperatura constante, mientras que el segundo exige el concurso de un extensómetro (Dobraszczyk, 2003).

Teniendo en cuenta estas apreciaciones, podemos clasificar los trigos en:

- a) *Trigos fuertes*. Los trigos que tienen la facultad de producir harina para panificación con piezas de gran volumen, buena textura de la miga y buenas propiedades de conservación, tienen por lo general alto contenido de proteína. La harina de trigo fuerte admite una proporción de harina floja, así la pieza mantiene su gran volumen y buena estructura de la miga aunque lleve cierta proporción de harina floja; también es capaz de absorber y retener una gran cantidad de agua.
- b) *Trigos flojos*. Los trigos que dan harina con la que solamente se pueden conseguir pequeños panes con miga gruesa y abierta y que se caracterizan por su bajo contenido en proteína. La harina de trigo flojo es ideal para galletas y pastelería, aunque es inadecuada para panificación a menos que se mezcle con harina más fuerte.

En resumen, las variedades del género *triticum* mas utilizadas (indicando su denominación popular entre paréntesis) son: *aestivum* (candeal), *aethiopicum*, *araraticum*, *boeoticum* (escaña silvestre), *carthlicum*, *compactum* (club), *dicoccoides* (escanda), *dicoccum* (farro), *durum*, *ispahanicum*, *karamyshevii*, *macha*, *militinae*, *monococcum* (escaña cultivada), *polonicum* (polaco), *repens*, *spelta* (espelta), *sphaerococcum*, *timopheevii*, *turanicum*, *turgidum*, *urartu*, *vavilovii* y *zhukovskyi*.

Los granos de los trigos *monococcum*, *dicoccum* y *spelta* son “vestidos”, es decir, la *lema* (escama más externa de la inflorescencia) y la *pálea* (glumela superior de las espículas) forman una cubierta que permanece unida al grano después de la trilla.

Los trigos más importantes para el comercio son el *Triticum durum* (utilizado principalmente para pastas y macarrones), el *Triticum aestivum* (utilizado para elaborar pan) y el *Triticum compactum* (se utiliza para hacer galletas).

1.3.4. Principales usos del trigo.

Existen múltiples posibilidades de aprovechamiento del trigo en alimentación humana. Aunque hoy en día la mayor parte del trigo se destina a la elaboración de harinas destinadas a la fabricación de pan, pasteles, galletas y productos de bollería, existen otras presentaciones industriales que aunque no forman parte del objeto de este estudio entran a formar parte de nuestra dieta, bien frecuentemente o bien de forma ocasional. Algunos de ellos se relacionan a continuación (Dendy y Brockway, 2003):

- *Trigo entero (integral)*: El grano de trigo completo constituye la base de algunas recetas culinarias empleadas en diferentes localizaciones geográficas, y por simple proximidad citamos como ejemplo, el “trigo almeriense” (Fernández, 2013). Estas preparaciones tienen en común el empleo del grano completo sometido a un simple descortezado, es decir, libre del pericarpio y del tegumento externo, pero conservando la capa hialina o nucelar que sirve de protección al núcleo y evita que se desprenda el germen. Se presenta de esta forma con el fin de aprovechar al máximo los elementos nutritivos originales del trigo, sin desperdiciar todos los nutrientes que se pierden al preparar las harinas refinadas.
- *Trigo malteado*: Se suele preparar a partir de trigo integral, al que se induce la germinación con la finalidad de que aumenten las proporciones de vitamina B y C (Danisova *et al.*, 1994), además de perseguir que se hidrolicen parcialmente los nutrientes y la aparición de un aroma y sabor característicos (Nelson *et al.*, 2015). Una vez conseguida la germinación se procede a aplastar los granos, posteriormente se deshacen y se envasan para su venta, muy frecuentemente en copos. La forma más habitual de presentación del trigo malteado es formando parte de preparados de muesli con múltiples componentes, y productos ecológicos.

- Cerveza y bebidas alcohólicas: Debido a la gran cantidad de sustancias aromáticas que posee, la cerveza de trigo es una de las bebidas alcohólicas más antiguas (Schwartz *et al.*, 2012), por lo que no es difícil encontrar tanto marcas comerciales como pequeños productores que procesan el trigo malteado para obtener cerveza mediante fermentación alcohólica. Además, el trigo ha ido sustituyendo al maíz en las destilerías industriales, hasta el punto de que esta práctica se ha convertido en la tendencia dominante desde 1980; de este modo, el trigo blando invernal (*T. aestivum*) ha sido la mayor fuente de almidón para la producción de whisky de grano en Escocia (Brown, 1990; Bringhurst *et al.*, 2003).
- Trigo inflado: Podemos encontrarlo habitualmente como parte integrante de diferentes cereales para desayuno (Prieto *et al.*, 2006), y como constituyente de aperitivos, snacks y golosinas. Realmente es el que tiene el mayor precio de venta, pero posee un bajo valor nutritivo si lo comparamos con otros desarrollos industriales de este cereal.
- Harina. Es el producto resultante de la molienda del grano de trigo. La fabricación de la harina incrementa notablemente las posibilidades tecnológicas y de transformación de los granos de este cereal, produciendo además una desestructuración de los mismos suficiente para que los humanos podamos digerir algunos nutrientes inaccesibles en el grano con su estructura original. Se comercializan varios tipos de harina de trigo, en función del uso al que se destina. Así podemos encontrar harinas *fuertes* o (“de fuerza”), idóneas para panificación, o *flojas* para repostería y rebozado. Igualmente en los últimos años el mercado ha experimentado una demanda creciente por parte del consumidor final de diferentes tipos de *harina integral*, de modo que se incorpora en ella el salvado. De hecho, según su *tasa de extracción*² (*Te*) (Martín *et al.*, 2007), podemos encontrar *harina flor* (*Te* \approx 40%), *harina blanca* (*Te* 60-78%), y *harina integral* (*Te* > 85%). Las características organolépticas y aplicaciones son bien diferentes para cada una de ellas (Sugden, 2003).
- Pan. Posiblemente el producto más importante de los que nos puede aportar este cereal. Algunos autores consideran la fabricación del pan como uno de los

² La *tasa de extracción* (*Te*) de una harina es el peso de harina extraído por cada 100 kg de cereal utilizado para la molienda (Martín *et al.*, 2007).

descubrimientos más importantes de la humanidad, comparable el descubrimiento del fuego y a la invención de la rueda (Dobraszczyk *et al.*, 2003), aunque en la península ibérica, si bien existían formas arcaicas de pan antes de los romanos, fue con ellos con los que el pan llegó a Hispania y se convirtió en algo esencial (Fernández, 2010). La fabricación de pan implica unos tiempos de preparación más largos y unas operaciones de cocción más complejas que en otras preparaciones culinarias. Y es que la panificación es prácticamente un proceso de aireación. En términos generales, mezclando harina de trigo, agua, sal y levadura conseguimos obtener un alimento caracterizado principalmente por poseer una estructura que incorpora multitud de burbujas de aire (con la excepción de los panes preparados según determinadas costumbres religiosas, como por ejemplo el pan ácimo, y otros panes no fermentados), rodeada en su exterior por una corteza. Si consideramos que la panificación consume hasta un 3% de la masa panaria original, encontramos su razón de ser en simples cuestiones organolépticas, y es que a los humanos nos gusta la estructura esponjosa de este alimento y, aunque otros cereales son también panificables, el trigo es el que mejores aptitudes posee para ello.

Existe una enorme variedad de tipos diferentes de pan, diferentes en cuanto al método de elaboración, y a su composición (entre los diferentes ingredientes suplementarios encontramos azúcar, miel, leche, germen de trigo, gluten, pasas, frutos secos, diferentes semillas, etc). Como ya se ha apuntado anteriormente, existe una tendencia creciente en la demanda de productos con mayor cantidad de fibra dietética, de modo que el pan integral gana protagonismo en las estanterías de nuestras panaderías. Según el Instituto Nacional de Estadística (INE), el consumo de este tipo de pan aumentó de 40.000 kilos en 1998 a 51.000 kg en 2005 (Serra y Raido, 2010). Éste se elabora a partir de harinas integrales con tasas de extracción superiores al 90%, por lo que además del efecto beneficioso sobre la velocidad del tránsito digestivo que ejerce el suplemento de fibra que incorpora, además es más rico en vitaminas del complejo B, que residen mayoritariamente en el salvado.

- Pastelería, confitería y bollería. Así se denomina a una serie de productos alimenticios elaborados a base de harina, azúcar, materias grasas y otros alimentos. Podríamos considerar dos tipos de bollería en función de si en su elaboración

participa o no un ingrediente fundamental: el huevo. Así, podemos considerar a las galletas (carentes de huevo) como *bollería dura*, y las magdalenas y pasteles como *bollería blanda* (contienen huevo). Conviene señalar que esta clasificación lleva inherente una diferenciación en el tipo de procesado y horneado que se emplea en cada uno de estos productos. Por ejemplo, en las masas batidas la formación de la red tridimensional del gluten es indeseable, pues obstruiría los inyectores y paralizaría el procesado, por lo que se emplea harina tratada con cloro que hace que la proteína sea incapaz de formar gluten. Otro ejemplo es la elaboración de pastas y productos crujientes, que requieren un escaso crecimiento de la masa, y que para ello emplean amasado a bajas temperaturas con harina de centeno, cereal éste que forma un gluten de peor calidad que el trigo. En definitiva, existen tantas combinaciones como productos se ofertan al consumidor (Townsend, 2003).

- Pastas. Las pastas alimenticias constituyen los productos derivados de los cereales más simples empleados en alimentación humana. Los fideos, espaguetis, tallarines, macarrones, etc., se obtienen a partir de trigo duro (*Triticum durum*), bien a partir de sémola o semolina, bien de harina (de trigo duro, naturalmente). No obstante, existen referencias del ensayo de otros granos alternativos al trigo, como por ejemplo, el amaranto, que puede sustituir parcialmente al trigo duro obteniendo una pasta de buena calidad (Islas-Rubio *et al.*, 2014). En cualquier caso, no llevan levaduras. Las modernas pastas de alta calidad se elaboran con mezclas de semolina de trigo duro y agua templada. El tamaño óptimo de partícula es uno de los principales factores a considerar, de modo que para fabricar pastas largas (espaguetis, tallarines, etc) el diámetro de la partícula de semolina es habitualmente inferior a 630 μm , mientras que para pastas más cortas (fideos) se emplean diámetros inferiores a 350 μm ; para elaborar cuscús, dado que esta variedad de pasta no se somete a extrusión, se emplean semolinas con diámetros de partícula comprendidos entre 550 y 1100 μm (Posner, 2000). A la semolina se añade agua templada en una proporción de 25-30 kg H_2O por cada 100 kg de semolina, y se mezcla cuidadosamente hasta conseguir una pasta continua y homogénea. Después se extruyen nudos finos que se someten a secado en un horno con el fin de reducir su contenido en humedad hasta un 12-13% (Henry, 2001; Brockway, 2003). La masa sin levadura puede extruirse usando una gran variedad

de troqueles diferentes, originando productos con diferentes formas. Puede ser sencilla o compuesta (si se le añaden otros alimentos, como verduras, huevo, etc). Se comercializa en forma de tallarines, macarrones, etc. La pasta es una forma especial de utilización de los cereales en la alimentación humana, ya que se fabrica con harina de trigos duros, más ricos en proteínas que las procedentes de los blandos, con los que habitualmente se hace el pan. Existen, además, otras diferencias entre el pan y la pastas. Dos son las más sobresalientes, una, que el pan es un producto fermentado y otra, que tiene mayor contenido en agua que la pasta. El bajo contenido hídrico de la pasta favorece su conservación durante largo tiempo, sin pérdida de las características organolépticas y nutritivas.

- Sémolas y semolinas. Según las definiciones del *Códex Alimentarius*, “por sémola y harina de trigo duro (*Triticum durum*) se entiende los productos elaborados con grano de trigo duro por medio de procedimientos de trituración o molienda en los que se separa la mayor parte del salvado y del germen, y el resto se muele hasta darle un grado adecuado de finura” (OMS/FAO, 2007). En este documento se tratan conjuntamente la sémola y la harina de trigo duro, dado que son el mismo producto pero con diferente tamaño de partícula. Otros autores definen la semolina simplemente como el producto principal de la molienda del trigo duro, compuesto esencialmente por partículas de endospermo, y refiriéndose a ella como un producto granular que se asemeja al azúcar (Pollatos *et al.*, 2013). En realidad la sémola es como una harina de trigo duro refinada de partículas muy gruesas, y sólo se diferencia de la semolina en que tiene un mayor tamaño de partícula. Su principal uso es como materia prima para la elaboración de los distintos tipos de pasta (ver epígrafe anterior), aunque también se emplea culinariamente como tal. El código también define la *sémola integral de trigo duro*, que conserva el salvado y parte del germen.
- Salvado. Es el producto obtenido de las diferentes envueltas del trigo. En la molienda se separa de la harina, la sémola y la semolina por cribados sucesivos. En función del tamaño de partícula y de las capas anatómicas del grano al que pertenece se separan en el proceso el *salvado hoja*, la *cuarta* y la *tercerilla*. Por condicionantes tecnológicos, en la molienda del trigo siempre se separa la harina blanca de todo lo demás (salvado), y para la preparación de harina integral, se

reformula y se adicionan las partes del salvado deseadas. Normalmente la harina integral contiene en su composición salvado hoja y cuarta adicionados y remolidos. Así pues, aunque la definición de “harina integral” indica que es la resultante de la molienda del grano completo de trigo, vemos que comercialmente esto no es exactamente así (Mengod, 1999). No obstante, como nuestras muestras experimentales de harina integral (véase material y métodos, página 117) fueron preparadas con fines investigadores y no existe interés comercial, en ellas se incorporaron todas las fracciones obtenidas (el trigo completo).

1.3.5. Métodos de molturación del trigo.

El procedimiento inicial por el cual obtenemos harina es algo más complejo que una simple trituración del grano completo del cereal. En adelante nos referiremos a este proceso como *molturación*. Resulta importante señalar que existen varios métodos, de los cuales se expondrán las características más importantes, puesto que de su conocimiento pueden comprenderse perfectamente el diferente comportamiento que exhiben diferentes tipos de harinas de trigo cuando posteriormente se someten a la elaboración de productos panarios.

1.3.5.1. Molturación convencional del trigo.

Tras la recepción del trigo, se limpia cuidadosamente éste de semillas extrañas, tierra y otras impurezas, y se acondiciona de modo que llegue a la molienda con un contenido de humedad del 17% aproximadamente para que atravesase ese proceso en condiciones óptimas (Potter, 1995). La molienda podría explicarse de manera simple como una sucesión de divisiones o fraccionamientos del grano, seguidas de tamizados sucesivos. La trituración se lleva a cabo haciendo pasar el grano por distintos conjuntos de cilindros, que van disminuyendo progresivamente su separación, de modo que el producto resultante a la salida de cada juego de cilindros posee cada vez un diámetro de gránulo más pequeño. Los primeros cilindros rompen y abren el salvado, y liberan el germen del endospermo. Los segundos y los terceros pulverizan el endospermo, que es

quebradizo, y aplastan el germen. Los cedazos o tamices situados debajo de estos primeros juegos de rodillos retienen los fragmentos de salvado y de germen aplastado. El endospermo pulverizado se vuelve a hacer pasar por sucesivos juegos de rodillos, cada uno de ellos de tamaño de paso inferior al anterior, con el fin de obtener cada vez una harina más fina. A la salida de cada nuevo juego de rodillos, hay situado un tamiz de tamaño de poro adecuado, de manera que se vayan eliminando las últimas trazas de salvado. Como resultado de esta operación, se recogen varias fracciones de harina, cuyas partículas de endospermo son cada vez más finas. Y además, a la vista del proceso, se deduce que las cantidades de salvado molido y de germen, será progresivamente menores conforme disminuya el tamaño de partícula. A medida que la harina va moliéndose progresivamente se va obteniendo una harina cada vez más blanca y de mejores aptitudes para la panificación, pero en contrapartida su contenido en vitaminas y minerales es cada vez menor.

Anteriormente se han expuesto las características de los distintos tipos de trigo clasificándolos según la dureza de su endospermo. La composición en almidón y en proteínas de la harina va a depender del tipo de trigo utilizado. La relación de proteínas con respecto al almidón de la harina elaborada con trigo duro será mayor que la obtenida con trigo blando. Por todo ello, la clase de harina que se obtiene mediante la molturación convencional dependerá exclusivamente de la clase y variedad del trigo disponible.

Antes de analizar el siguiente método de molturación, sería importante señalar que visualizándola a muchos aumentos, en una harina de trigo podemos encontrar 4 tipos diferentes de partículas simplemente atendiendo a su tamaño, expuestos en orden decreciente:

- Aglomerados de endospermo. Poseen todos los componentes fundamentales del mismo.
- Gránulos de almidón.
- Almidón fragmentado.
- Proteína fragmentada.

El tamaño de los dos últimos es tan similar que los tamices empleados en la

molienda convencional no pueden separarlos. Si fuera posible, se podrían obtener harinas con distintos contenidos en proteínas y almidón partiendo de un mismo trigo. Para esto nos vemos obligados a recurrir a otros métodos de obtención de la harina.

1.3.5.2. Turbomolienda y clasificación en corriente de aire.

Al hilo de lo expuesto con anterioridad, este sistema posibilita separar la harina en fracciones con un contenido más alto en proteína o almidón. En esta modalidad, el tamaño de la partícula de harina obtenida mediante molturación convencional se reduce mediante unos turboamoladores especiales de alta velocidad, que desgastan los aglomerados de endospermo por fricción de unos con otros, inmersos en una corriente de aire de alta velocidad. Las partículas resultantes no difieren lo suficiente en tamaño como para poder ser separadas mediante tamices o cedazos, pero sí son lo suficientemente diferentes en tamaño, forma y densidad como para poder utilizar un clasificador centrífugo de aire. En este caso, las partículas de proteínas, ligeramente más finas, suben, y las de almidón sedimentan en el seno de una corriente de aire. La harina y la mezcla de aire y partículas de proteína se hacen llegar a un *clasificador de aire*, que recupera las partículas suspendidas aplicándoles una fuerza centrífuga. Así se recuperan las dos fracciones de harina con concentraciones diferentes de proteína y almidón.

Gracias a esta técnica, que completó su desarrollo a finales de los años 50 del siglo pasado, se obtienen harinas separadas en sus distintas fracciones, de manera que mediante diferentes combinaciones de las mismas se pueden obtener la proporción composicional que se desee.

2. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO.

2.1. Introducción. Justificación, interés y originalidad del tema elegido.

El agua como componente de los alimentos interviene de forma decisiva en la inhibición o propagación de las diferentes reacciones químicas, enzimáticas o microbiológicas que pueden aumentar o reducir el valor nutritivo y su calidad (Le Maguer, 1987; Sablani *et al.*, 2004). Sin embargo, no es exactamente el contenido en agua lo que determina, entre otros factores, la estabilidad de un alimento, sino el estado en que se encuentra el agua en el mismo.

Durante las últimas décadas se viene utilizando la actividad de agua (a_w) como indicador de la estabilidad de los alimentos frente al deterioro. Si se establece la relación entre el valor de la a_w y el contenido en agua de una muestra y se representa de forma gráfica, se obtienen las isothermas de sorción de humedad, que ofrecen una información más detallada sobre el comportamiento de un alimento en condiciones concretas de temperatura y presión de vapor relativa (Sapru y Labuza, 1996; Labuza y Hyman, 1998; Al-Muhtaseb *et al.*, 2002). Uno de los factores que más influencia tiene en la a_w de un alimento concreto es la temperatura. Ésta afecta a la movilidad de las moléculas de agua y el equilibrio dinámico entre las fases vapor y adsorbida (Al-Muhtaseb *et al.*, 2004a,b). El conocimiento de las dependencias respecto a la temperatura del fenómeno de sorción puede suministrar una información muy valiosa acerca de los cambios relacionados con la termodinámica del sistema (Aktas y Gurses, 2005).

El contenido en humedad se considera una de las características más importantes en la calidad del trigo ya que afecta directamente al peso específico, a su valor comercial y a la estabilidad durante el almacenamiento. Los valores de humedad óptima para el almacenamiento y para la molturación son diferentes, influyendo además en la absorción de esta y condicionando su aptitud para la obtención de masas panarias (Dendy y Dobraszczyk, 2004). Obviamente, las características estructurales difieren cuando se trata de productos molturados; la molienda modifica la distribución de componentes en los diferentes estratos (endospermo, embrión y salvado) así como la distribución del agua. En consecuencia, la obtención de las isothermas de sorción es esencial para establecer los límites de humedad a partir de los cuales se puede considerar fijada su estabilidad (Castillo *et al.*, 2003).

En este contexto, el objetivo es estudiar los fenómenos de adsorción de humedad en unos sustratos que, por sus características de higroscopicidad, pueden establecer interacciones singulares con el agua, interviniendo de forma decisiva en la estabilidad del producto. Estas interacciones, en diferentes condiciones de temperatura, es lo que se pretende estudiar en harina integral procedente de la trituración primaria de mezclas de trigos blandos, harina y salvado.

2.2. Objetivos.

I.- Aplicar un método isopiéstico gravimétrico, en condiciones estáticas, a la obtención de datos de sorción de humedad a diferentes temperaturas, utilizando como sustrato tres productos procedentes del trigo de los habitualmente utilizados en la industria panadera.

II.- Representar gráficamente y realizar la caracterización matemática de las isotermas de adsorción de humedad a tres temperaturas (10 °C, 20 °C y 30 °C), determinando su dependencia térmica, el valor monocapa por los modelos BET y GAB, así como el calor isostérico neto de sorción.

III.- Ensayar otros modelos matemáticos a las mismas temperaturas de elección (Bradley, Halsey, Henderson, Kuhn, Oswin, Smith, Iglesias y Chirife, Caurie...) con la finalidad de cubrir la totalidad del rango de a_w (0,1-1,0), con especial atención a los valores que condicionan la estabilidad del producto frente al crecimiento microbiano ($a_w > 0,60$).

2.3. Grado de innovación previsto.

Los trabajos científicos existentes referentes a cinéticas de sorción de humedad en productos transformados procedentes de la molturación del trigo, como harina del 100 % de extracción, harina blanca y salvado, son escasos y restringidos a temperaturas específicas (Sun y Woods, 1994; Hébrard *et al.*, 2003; Moreira *et al.*, 2010; Martín-Santos *et al.*, 2012). En consecuencia, el principal grado de innovación previsto consiste en aportar nueva información sobre este particular, y se centra en el concepto de que para un contenido de humedad específico se puede obtener una medida de la estabilidad

física, química y microbiológica de estos productos habituales de la molinería para unas condiciones de almacenamiento específicas y concretas (humedad y temperatura), contribuyendo a definir aspectos fundamentales en seguridad alimentaria. El estudio de la variación en algunos de los parámetros cuando varía el contenido de humedad proporcionará datos medibles para el cálculo de consumo de energía y el posible diseño de equipos de desecación adecuados, así como información de las posibles interacciones agua-sólido y agua-agua.

2.4. Metodología y diseño experimental.

Para alcanzar los objetivos propuestos, el diseño experimental contempla la obtención de datos de sorción de humedad a 10 °C, 20 °C y 30 °C de tres sustratos representativos de productos de la molienda del trigo (harina del 100 % de extracción, harina blanca y salvado), representándolos y realizando la caracterización matemática mediante el empleo de diferentes ecuaciones de dos y tres parámetros. La metodología analítica específica para la consecución de los objetivos es la siguiente:

Objetivo I.- Aplicar un método isopiéstico gravimétrico, en condiciones estáticas, a la obtención de datos de sorción de humedad a diferentes temperaturas, utilizando como sustrato tres productos procedentes del trigo de los habitualmente utilizados en la industria panadera.

Se procederá a la elección y preparación de soluciones acuosas saturadas de a_w conocidas (sorbatos) con la finalidad de cubrir el margen de humedad relativa desde el 10 % al 90 % (Rockland, 1960; Greenspan, 1977; Bizot, 1983; Labuza *et al.*, 1985; Resnik y Chirife, 1988). Con posterioridad, mediante la aplicación del método isopiéstico-gravimétrico se obtendrán los valores de contenido de humedad de las diferentes muestras (en g H₂O/100 g MS) y cada actividad de agua (a_w), a 10 °C, 20 °C y 30 °C.

Objetivo II.- Representar gráficamente y realizar la caracterización matemática de las isotermas de adsorción de humedad a tres temperaturas (10 °C, 20 °C y 30 °C), determinando su dependencia térmica, el valor monocapa por los modelos BET y GAB,

así como el calor isostérico neto de sorción.

Se realizará la representación gráfica de los datos de sorción de humedad en el equilibrio isopiéstico. El ajuste de las isotermas de sorción de humedad se realizará mediante la aplicación de modelos matemáticos de dos y tres parámetros, y se obtendrán los coeficientes que caracterizan las ecuaciones de BET (valor monocapa y constante energética) y GAB (valor monocapa, constante de Guggenheim y factor de corrección). La dependencia de la temperatura se determinará por cálculo, y el calor isostérico neto mediante la aplicación de la ecuación de Clausius-Clapeyron (Gálvez *et al.*, 2006; McMin *et al.*, 2007; Bellagha *et al.*, 2008; Ciro *et al.*, 2008), sin descartar el ensayo de métodos alternativos, como el propuesto por Caurie (2005a).

Para conocer la calidad de los ajustes proporcionados por los distintos modelos se calculará el *coeficiente de determinación múltiple* (R^2) para el modelo de GAB, el *coeficiente de determinación* (r^2) para el resto, y se evaluará la *bondad del ajuste* de todos los modelos ensayados mediante el cálculo del “error cuadrático medio porcentual” (%RMS) (Bizot, 1983; Mok y Hettiarachchy, 1990; Jayendra Kumar *et al.*, 2005; Ariahu *et al.*, 2006; Suppakul *et al.*, 2013), a las diferentes temperaturas de trabajo.

Objetivo III.- Ensayar otros modelos matemáticos a las mismas temperaturas de elección (Bradley, Halsey, Henderson, Kuhn, Oswin, Smith, Iglesias y Chirife...) con la finalidad de cubrir la totalidad del rango de a_w (0,1-1,0), con especial atención a los valores que condicionan la estabilidad del producto frente al crecimiento microbiano ($a_w > 0,60$).

Se computará y determinará la bondad del ajuste de las diversas ecuaciones de cálculo usualmente utilizadas en el estudio de las características de sorción de humedad de alimentos con bajos contenidos de agua (Iglesias y Chirife, 1982; Al-Muhtaseb *et al.*, 2002; Kaymak-Ertekin y Gedik, 2004; Chenoll, 2008 ; Suppakul *et al.*, 2013).

2.5. Plan de trabajo.

El trabajo a desarrollar se estructura en tres fases en las que se abordarán las siguientes acciones:

1ª Fase

- Recopilación bibliográfica sobre métodos empleados en la obtención de datos de sorción de humedad en alimentos y otros sustratos.
- Obtención y recogida sistemática y uniforme de datos experimentales de adsorción de humedad:
 - a) de tres sustratos.
 - b) a tres temperaturas diferentes suficientemente espaciadas: 10, 20 y 30 °C.
 - c) a nueve humedades relativas (HH.RR) constantes que cubran prácticamente todo el rango de H.R. desde el 10% hasta el 90%, a intervalos del 10%.
- Estudio comparativo mediante la aplicación a los tres sustratos del modelo GAB (3 parámetros), de acuerdo con Bizot (1983), convenientemente espaciados. Ensayo en el rango bajo de a_w mediante el modelo de BET.
- Tabulación individual de los datos de adsorción de humedad a tres temperaturas.

2ª Fase

- Caracterización matemática y representación gráfica de las isothermas mediante modelos “*ad hoc*”, a partir de las constantes valor monocapa, constante de Guggenheim y factor de corrección.
- Cálculo de la dependencia de la temperatura de las propiedades de sorción de humedad.
- Cálculo del calor isostérico de sorción.

3ª Fase

- Integración conceptual y discusión global de los resultados (tiempo de vida útil, dependencia de la temperatura, actividad de agua y conceptos afines, isothermas de sorción de humedad).

3. MATERIAL Y MÉTODOS



3.1. MATERIAL.

3.1.1. Muestras experimentales de productos de molinería.

Como sustrato objeto de estudio se han escogido varios productos de los que se utilizan habitualmente en la industria panadera. Todos ellos proceden de aplicar diferentes operaciones de procesado a una mezcla de granos de trigo. Para evitar en lo posible desviaciones en los resultados debidas a las diferencias existentes en la composición y estructura del grano de las diferentes variedades, la muestra se ha diseñado combinando diferentes estirpes de trigo blando (*Triticum aestivum*), que es el que se utiliza en la industria panadera. Para que la muestra fuese lo más representativa posible, se incluyeron variedades de calidad superior (*Betres*), media (*Astral*, *Capitole*), e inferior (*Champlein*, *Pané 247*). Todas fueron cosechadas y suministradas por una empresa harinera de la provincia de Salamanca. La composición de la mezcla fue la siguiente:

- *Betres* (8%). Ciclo medio precoz. Zonas templadas: siembras tempranas a medias zonas frías: resistente a septoria, algo sensible a la roya amarilla y al oidio. Buena calidad.
- *Astral* (37%). ciclo medio-largo, precoz. Zonas templadas: siembras tempranas.
- *Capitole* (18%). Ciclo largo, semiprecoz. Para secanos frescos en suelos fértiles. Resiste el frío, el carbón, medio resiste la roya negra y tolera la roya amarilla. Ahíja medianamente bien, resistente al encamado, productividad normal y calidad harino-panadera normal- buena.
- *Champlein* (25%). Variedad considerada como no-susceptible a la micorriza (Vierheilig et al., 1991).
- *Pané 247* (12%). Ciclo largo, semiprecoz. Ligeramente sensible al encamado, resiste el frío, la sequía. Resistente a la roya parda. Tolerante a la roya amarilla, productividad buena, adaptación al medio muy buena. Calidad harino-panadera mediocre.

Esta mezcla ha sido sometida a un procesado industrial de molturación convencional, de modo que de los distintos productos obtenidos (harina integral de

trituration primaria, o harina del 100% de extracción, harina blanca, harinilla, tercerilla, salvado de hoja, sémola, etc.) se han seleccionado tres, que son los que posteriormente han sido sometidos de modo directo al procedimiento experimental. Estos han sido:

1. *Harina del 100% de extracción* (trituration primaria).
2. *Harina blanca*.
3. *Salvado hoja*.

Las muestras objeto de estudio procedían de un conjunto de tres lotes (1 Kg/lote), que se transportaron al laboratorio en bolsas de material plástico (PE), selladas herméticamente para evitar la modificación de sus características. Los tres lotes fueron sometidos a idénticas condiciones ambientales y procedimientos experimentales.

3.1.2. Laboratorio de pesadas.

Debido a la gran influencia que pueden tener en los resultados finales las variaciones ambientales, se ha trabajado en un laboratorio preparado para mantener sus condiciones (sobre todo temperatura y humedad) controladas, de modo que las oscilaciones en las anteriores sean mínimas. Durante el desarrollo experimental, no ha sido complicado mantener en la estancia la temperatura de trabajo seleccionada mediante el uso del sistema de climatización termostatizada de la misma. En ella se localizan un incubador Hotcold, y a escasa distancia del anterior, la balanza analítica utilizada durante todo el procedimiento experimental, instalada en una plataforma anti-vibraciones.

3.1.3. Incubador Hotcold.

Modelo L (SELECTA) con lectura digital de la temperatura seleccionada, ajustable a intervalos de 0,1 °C, cuyo termómetro-termostato fue previamente calibrado a 0,0 °C con hielo fundente. Uniformidad de la temperatura de $\pm 0,5^\circ \text{C}$, estabilidad de 0,2 °C a 30 °C. Con turbina para circulación interior de aire. Dotado en su interior de tomas de corriente alterna de uso convencional (230 V) (Figura 14).



Figura 14. Incubador Hotcold – L.

3.1.4. Sistema de obtención, captura y almacenamiento de datos.

Los registros gravimétricos se han obtenido utilizando una balanza electrónica Mettler AE 100, con una precisión y reproducibilidad (desviación típica) de 0,1 mg, una linealidad (referida a 10 g) de $\pm 0,1$ mg, con pesa de calibración (100 g) incorporada internamente, un platillo de 80 mm de diámetro circundado por un anillo protector para-vientos, un tiempo típico de estabilización de aproximadamente 5 segundos, y dotada con una interface “*Option 012*” (CL/RS232C bidireccional), para la transmisión o transferencia de los datos obtenidos (con tecla manual). Esta se ha conectado con un ordenador personal preparado específicamente para capturar los datos que ésta transmite (Figura 15), para lo que se ha dotado del hardware necesario para conectarse a la interface de la balanza, más concretamente, un convertidor USB-RS232C. Para capturar los registros se instaló el software de libre distribución Data Master 2003[®], programa diseñado específicamente para estos fines, y se ha programado un script específico para

comunicar el ordenador con el puerto serie RS232 de la balanza (Figura 15).

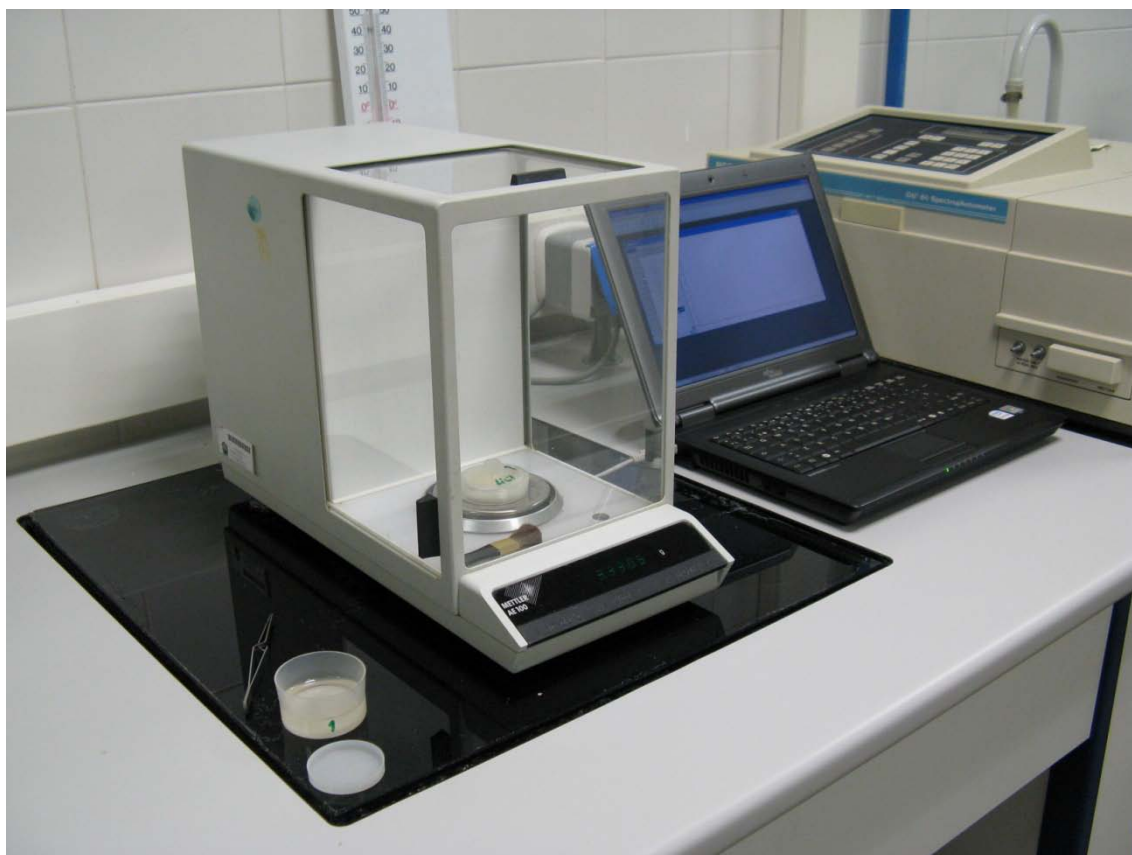


Figura 15. Balanza analítica Mettler AE100 conectada al sistema de adquisición de datos.

3.1.5. Soluciones salinas saturadas de a_w conocida (sorbatos).

Como referencias de a_w conocida se prepararon soluciones salinas saturadas de calidad *reactivo para análisis* siempre que fue posible, que producen una serie de humedades relativas constantes, variables con su coeficiente de temperatura, de acuerdo con los datos de Rockland (1960), los cuáles se expresan con 2 decimales, hallados previamente por triplicado con 3 decimales con un higrómetro de “punto de rocío” modelo CX-1 (Decagon Devices, Inc.), con los datos de 4 decimales de Greenspan (1977) citados por Spiess y Wolf (1987), entre las cuales “4 fueron seleccionadas” por Bizot (1983) como “mínimo suficiente” para aplicar la ecuación de tres parámetros (modelo G.A.B.) y construir isotermas de sorción de humedad. En concordancia se han seleccionado nueve sales, que en disolución saturada producen actividades de agua distribuidas por todo el rango de manera bastante uniforme (Tabla 9). Si además

consideramos la a_w natural de las muestras analizadas podemos clasificarlas como *alimentos de humedad intermedia* (AHI), por lo que no es necesario en nuestro procedimiento experimental utilizar sorbatos con actividades de agua propias de alimentos de alta humedad ($a_w > 0,90$). Basándonos en este mismo razonamiento podríamos pensar que los sorbatos con actividades de agua propias de alimentos de baja humedad ($a_w < 0,60$) son prescindibles, pero lo cierto es que muchos productos intermedios utilizados en los procesos que afectan a los productos panarios se someten a estas condiciones durante periodos variables de tiempo. Además, proporcionan datos importantes para la determinación de parámetros termodinámicos importantes como el valor monocapa, por ejemplo, en distintos modelos matemáticos.

Tabla 9. Valores de a_w de las soluciones salinas saturadas de referencia (Rockland, 1960; Greenspan, 1977) obtenidos mediante el uso del higrómetro de punto de rocío CX-1.

Sales	a_w								
	10,0 ± 0,1 °C			20,0 ± 0,1 °C			30,0 ± 0,1 °C		
	R*	G**	CX-1	R*	G**	CX-1	R*	G**	CX-1
Cloruro de Litio LiCl	0,14	0,1129	0,113	0,12	0,1131	0,113	0,11	0,1128	0,113
Acetato Potásico KCH₃COO	0,24	0,2338	0,234	0,23	0,2311	0,231	0,23	0,2161	0,216
Cloruro Magnésico MgCl₂	0,33	0,3347	0,335	0,33	0,3307	0,331	0,32	0,3244	0,324
Carbonato Potásico K₂CO₃	0,47	0,4314	0,431	0,44	0,4316	0,432	0,42	0,4317	0,432
Nitrato Magnésico Mg(NO₃)₂	0,53	0,5736	0,574	0,52	0,5438	0,544	0,52	0,5140	0,514
Bromuro Sódico NaBr	0,58	0,6215	0,622	0,57	0,5914	0,591	0,57	0,5603	0,560
Cloruro de Estroncio SrCl₂	0,77	0,7566	0,757	0,73	0,7252	0,725	0,69	0,6912	0,691
Cloruro Sódico NaCl	0,75	0,7567	0,757	0,75	0,7547	0,755	0,75	0,7509	0,751
Cloruro Potásico KCl	0,87	0,8677	0,868	0,86	0,8511	0,851	0,84	0,8362	0,836

R*: datos de Rockland. G**: datos de Greenspan.

3.1.6. Sorbostatos.

Para alcanzar el equilibrio isopiéstico (etimológicamente significa “*igual presión*”), como cámara de equilibrio (McCune *et al.*, 1981) se han utilizado pesafiltros estándar de polipropileno (Kartell nº 345) de 50 mm de diámetro por 30 mm de altura (volumen aprox. 55 cm³). En la base del cuerpo se dispone la solución salina saturada de a_w conocida. En el espacio libre que queda por encima de la disolución se origina un ambiente cuya humedad relativa en el equilibrio, a una temperatura dada, será la actividad de agua de la sal a esa temperatura. De este modo, la muestra irá ganando o perdiendo agua hasta llegar al equilibrio con el ambiente. Para sustentar el portamuestras conteniendo la sustancia problema se coloca un soporte, constituido por una tira de acetato de celulosa (80 x 15 mm) doblada por la mitad para formar un diedro, de modo que no interfiere la difusión (no reduce la superficie de la interfase líquido-gas) (Figura 16). Como portamuestras se emplearon cápsulas de plástico de 40 mm de diámetro, inertes a la sorción de humedad, procedentes de los higrómetros de “punto de rocío” modelo CX-1 de Decagon Devices, Inc.

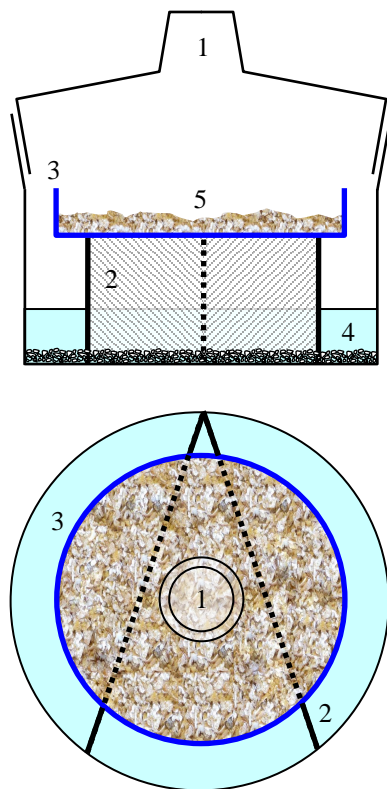


Figura 16. Vistas frontal y superior del sorbostato. Asidero de la tapa o pesafiltros (1), soporte (2) del portamuestras (3), solución salina (4) en la base y muestra problema (5).

3.1.7. Estufa de desecación a vacío.

Estufa SELECTA para desecación al vacío “VACIOTEM” con una homogeneidad de $\pm 6\%$ y una estabilidad de $\pm 1\%$, provista de vacuómetro (además de un manómetro de mercurio para comprobaciones) y de bomba de vacío “VACUM” ($<15\text{ mm Hg}$) con un lecho de silicagel (SiO_2)_n activada ($200\text{ }^\circ\text{C} / 24\text{ h}$) en el interior de la estufa ($< 10^{-2}\text{ mbar}$). La admisión de aire antes de la apertura se efectuó deshidratando el aire en una batería de frascos lavadores de gases en los que el aire burbujeaba lentamente por las placas difusoras de porcelana y se desecaba con el contenido de ácido sulfúrico concentrado (Figura 17).



Figura 17. Estufa para desecación a vacío.

3.1.8. Desecadores.

Complementariamente se usaron dos desecadores de grandes dimensiones conteniendo en la base uno silicagel activada (SiO_2)_n y el otro con pentóxido de fósforo (P_2O_5) que se evacuaban (presión de vapor de agua $< 10^{-6}$ mbar en el último) con bomba de vacío “MILLIPORE”, también dotada de vacuómetro (76 cm de Hg) y finalmente se admitía aire desecado con la batería de frascos lavadores de gases (Figura 18).



Figura 18. Desecador.

3.1.9. Estufa de precisión con circulación por aire forzado.

Estufa SELECTA universal modelo “Digitronic” con circulación forzada de aire, con una homogeneidad de $\pm 1,5$ °C, estabilidad de $\pm 0,1$ % y regulación electrónica de la temperatura ($\pm 0,1$ °C según indicador digital) (Figura 19).



Figura 19. Estufa de precisión.

3.1.10. Papel sorbente estándar.

Como sorbente de referencia para determinaciones gravimétricas se ha utilizado papel de filtro cuantitativo WHATMAN (Whatman Limited, Springfield, Maidstone, Kent ME14 2LE, England) nº 42 (analítico para gravimetrías minuciosas, con la retención de partículas más finas de entre todos los papeles de filtro existentes) sin ceniza (0,01%), con 0,2 mm de espesor (peso = 100 g/m²) y una resistencia de 2,8 kPa (en estado húmedo) y de 172 kPa (en estado seco), en su presentación comercial de cajas de 100 círculos (55 mm diámetro). Todas las cajas empleadas pertenecieron al lote de fabricación N° 44250, fueron adquiridas conjuntamente y almacenadas en idénticas condiciones ambientales.

3.1.11. Higrómetro de punto de rocío.

La a_w natural de estas muestras se determinó mediante el uso de un higrómetro de punto de rocío CX-1 “Water Activity System” de Decagon Devices Inc. (Figura 20), siguiendo las instrucciones del fabricante descritas en el manual de usuario del aparato, tal y como se describe más adelante.



Figura 20. Higrómetro de punto de rocío CX-1.

3.1.12. Soporte informático.

Para el procesado de los datos experimentales y la construcción de las gráficas se utilizó un ordenador personal dotado con el paquete Office 2007[®], de Microsoft[®]. Se desarrollaron varios libros de Microsoft Excel[®] diseñados específicamente para cada uno de los modelos matemáticos (Figuras 21–29, y 32). Para el cálculo del calor isostérico neto se desarrollaron secciones específicas incluidas en los libros de los modelos de GAB y de Caurie (Figuras 30 y 33), y de igual modo para la evaluación de la dependencia de la temperatura se desarrolló una sección propia dentro del libro del

modelo de GAB (Figura 31). Todos los libros se programaron de forma que ejecutan automáticamente los cálculos necesarios para el trazado de las correspondientes isothermas y sus parámetros estadísticos. En los modelos de dos parámetros se calcula el *coeficiente de correlación (r^2) de Pearson*, mientras que para el modelo de GAB se calcula el *coeficiente de correlación múltiple (R^2)*. Del mismo modo, los desarrollados para BET y GAB realizan el cálculo automático de los parámetros termodinámicos que los caracterizan, pudiendo así localizar fácilmente en ambos el *valor monocapa* y la *constante energética o de Guggenheim*, mientras que en el modelo de GAB se recoge también el valor del *factor de corrección*. Con la finalidad de evaluar la bondad del ajuste del modelo correspondiente a los datos experimentales, se calculó el valor *%RMS* (“*error cuadrático medio porcentual*”).

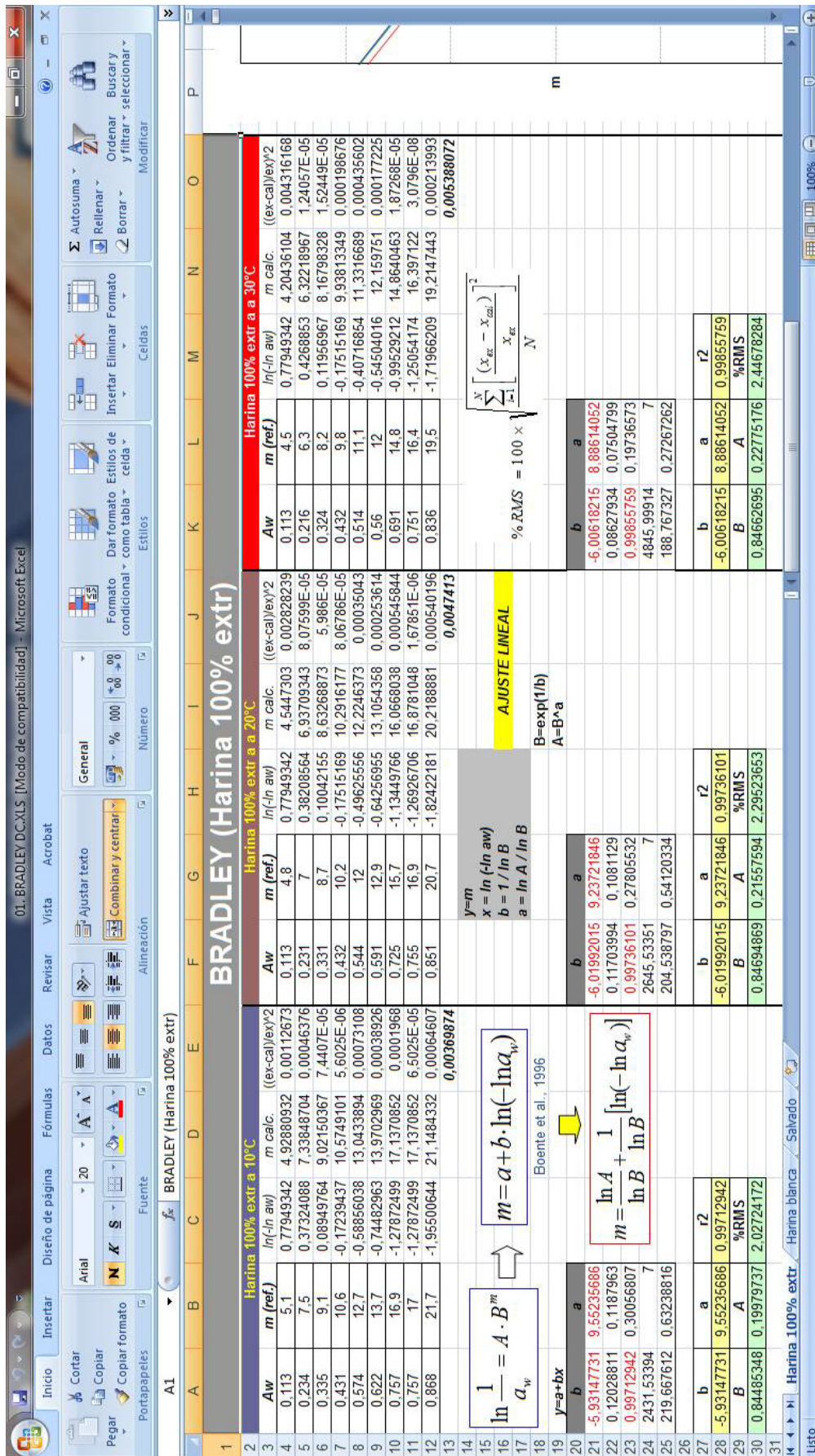


Figura 21. Imagen del libro desarrollado para el modelo de Bradley.



Figura 23. Imagen del libro desarrollado para el modelo de Oswin.

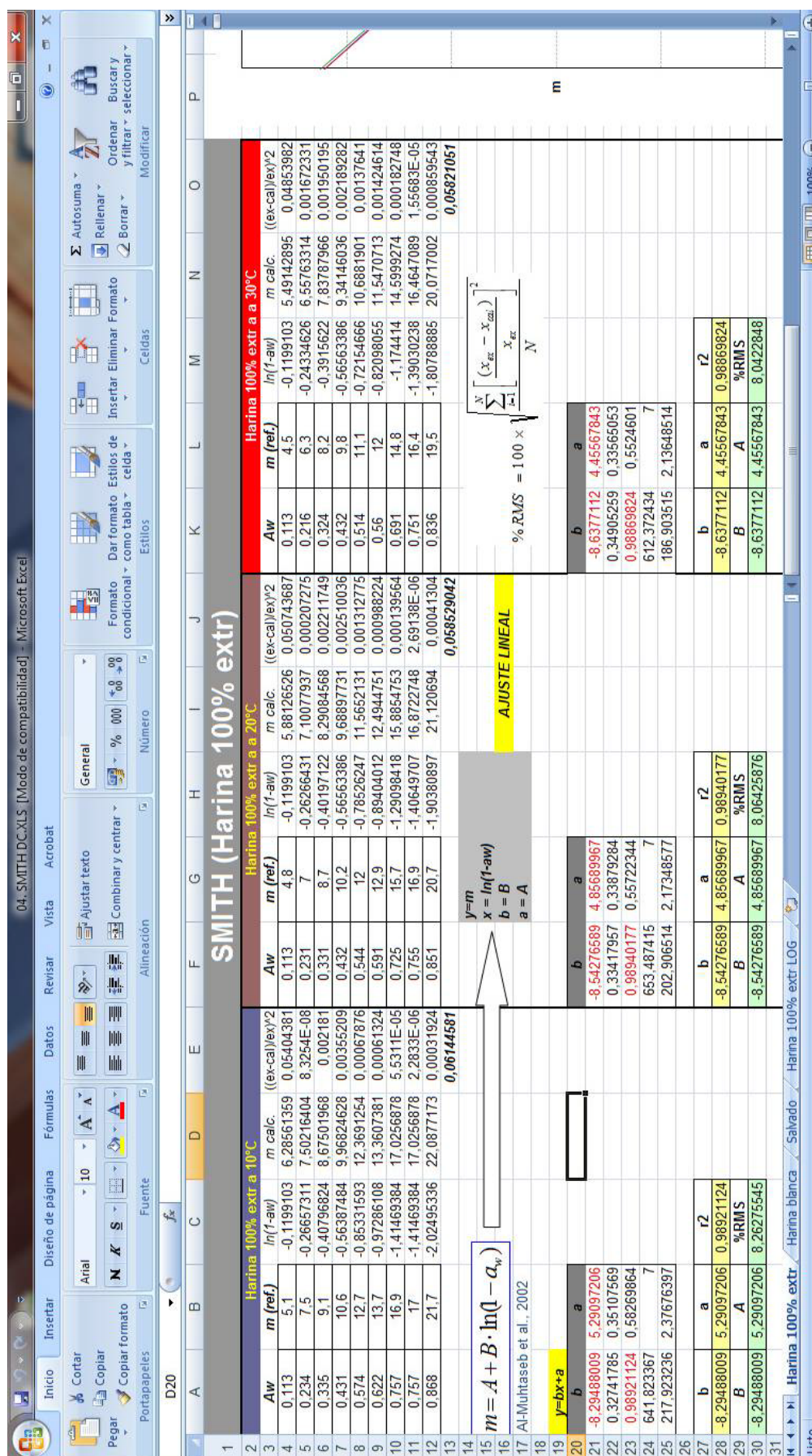


Figura 24. Imagen del libro desarrollado para el modelo de Smith.

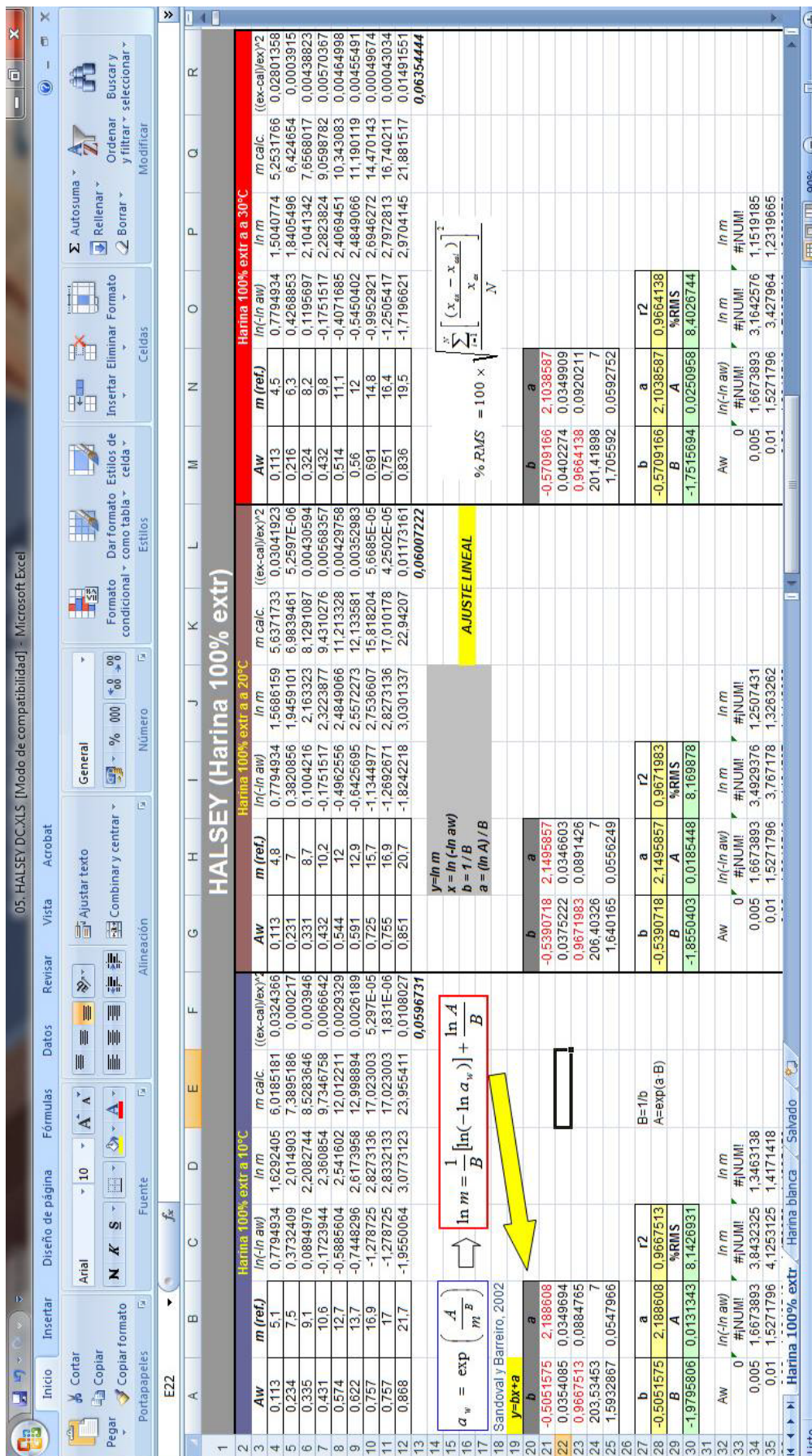


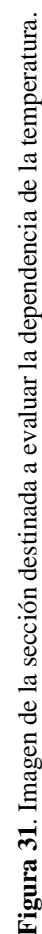
Figura 25. Imagen del libro desarrollado para el modelo de Halsey.



Figura 27. Imagen del libro desarrollado para el modelo de Iglesias y Chirife.



Figura 29. Imagen del libro desarrollado para el modelo de GAB.



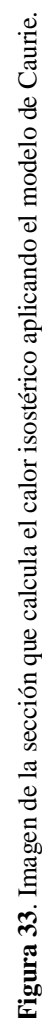


Figura 33. Imagen de la sección que calcula el calor isostérico aplicando el modelo de Caurie.

3.2. MÉTODOS.

3.2.1. Determinación de la humedad.

El contenido en humedad inicial de las muestras se determinó utilizando el método oficial de secado a 100° C en estufa a vacío hasta peso constante (AOAC, 1995).

3.2.2. Determinación de la a_w .

La actividad de agua de nuestras muestras experimentales se determinó de diferentes maneras.

3.2.2.1. Método simple para determinar la actividad del agua en el rango de crecimiento microbiano (Marcos Esteban, 1997).

Es un buen representante de los métodos isopiéstico-gravimétricos. Una vez preparadas de manera correcta las soluciones salinas saturadas (se verifica porque en la base del sorbostato se aprecia claramente una capa sólida de 2-3 mm. de grosor, normalmente de sales cristalizadas, y una fase líquida de solución acuosa saturada de 2-3 mm. de altura), se incuban durante 8 horas, en los sorbostatos y a la temperatura seleccionada, tanto las soluciones como las muestras de harina. Cuando se alcanza el equilibrio térmico, se colocan papeles sorbentes en el interior de los sorbostatos sin pretratamiento alguno, incrustados o empotrados a presión en la tapa tal y como se evidencia en los pasos 3 y 4 de la Figura 34. Debe registrarse el peso del pesafiltros antes de realizar esta operación, e inmediatamente después de ella se anotará el peso del conjunto tapa + papel sorbente, de manera que la manipulación, siempre con pinzas, se lleve a cabo lo más rápidamente posible para evitar posibles ganancias o pérdidas de humedad por parte del papel sorbente. Una vez en la balanza se considera que no existe posibilidad de transferencia de materia, ya que entre la tapa y el platillo de la balanza se forma una minicámara isoclimática. Tras registrar una pesada inicial, se cierran los sorbostatos y se incuban a la temperatura elegida durante 24 horas. Transcurrido este tiempo se practica una nueva pesada, en base a la cual se calcula la ganancia o pérdida que se ha producido en el papel sorbente. Ésta se representa gráficamente en escala lineal en ordenadas, frente al logaritmo decimal cambiado de signo de $(1-a_w)$ para las disoluciones en abscisas (ecuación de Smith, 1947), y con las variaciones de peso de de

los filtros de las muestras, se interpola el valor sobre la recta obtenida anteriormente, de modo que obtenemos así el valor de a_w de la muestra problema.

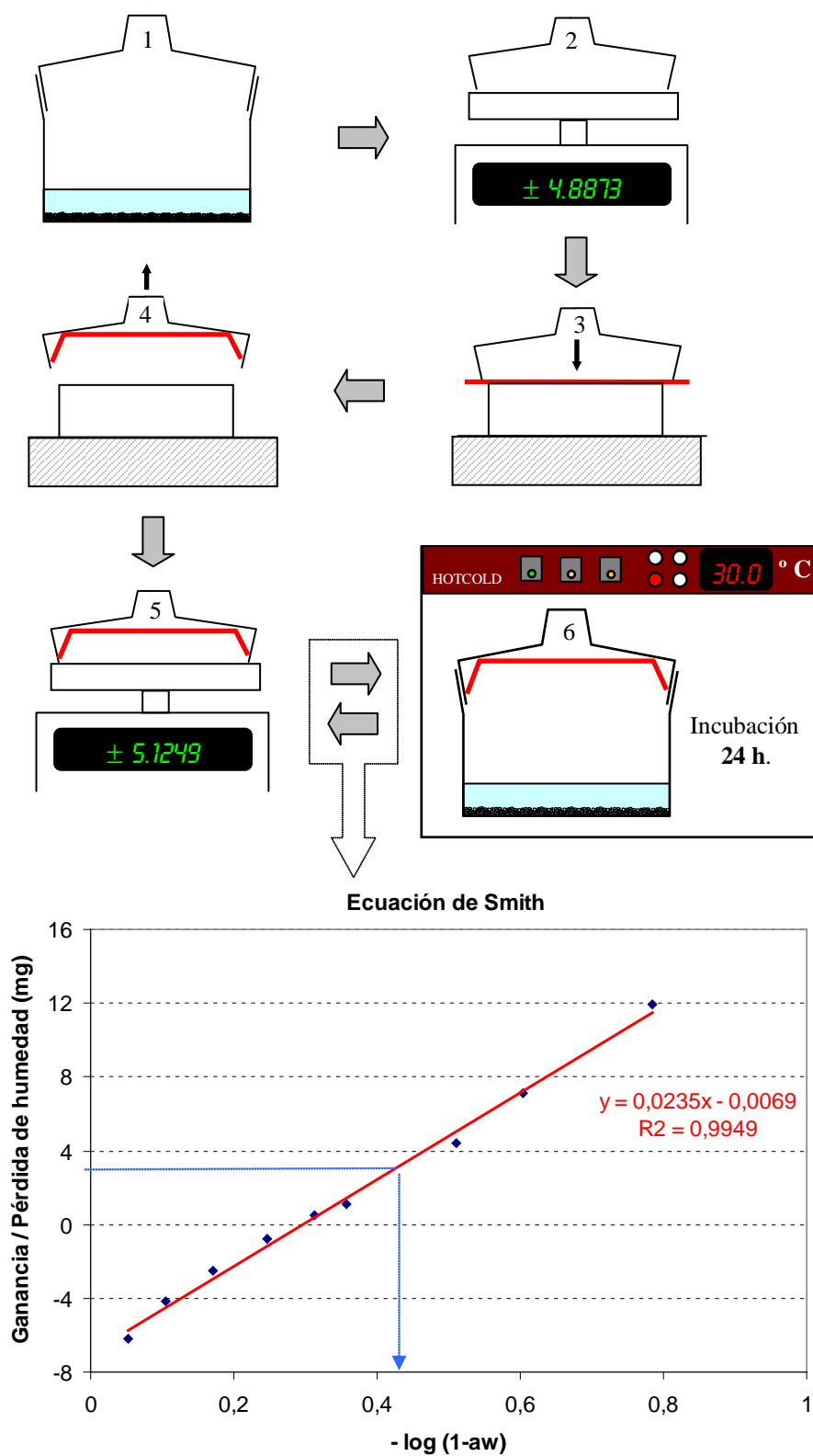


Figura 34. Método simple para determinar la a_w .

Todo el proceso puede realizarse a un ritmo preestablecido de intervalos periódicos, siendo adecuada la cadencia de aproximadamente 1 minuto, al objeto de que el tiempo de incubación sea constante.

Durante el desarrollo experimental de este método, los registros diarios obtenidos también se han empleado para estudiar los cambios en el contenido de humedad de las muestras hasta conseguir el equilibrio isopiéstico. Los datos obtenidos (a 30° C) se recogen en la Tabla 10, representándose gráficamente la ganancia o pérdida diaria de humedad de las muestras (Figura 35). Podemos afirmar experimentalmente que en los sorbostatos el equilibrio isopiéstico se alcanza en aproximadamente dos días para cualquier rango de a_w , aunque se prolonga hasta 7 días para asegurar el equilibrio (Erbaş *et al.*, 2015).

Tabla 10. Ganancia o pérdida de humedad (miligramos).

	LiCl	KCH ₃ COO	MgCl ₂	K ₂ CO ₃	Mg(NO ₃) ₂	NaBr	SrCl ₂	NaCl	KCl	Harina
$a_w \rightarrow$	0,113	0,216	0,324	0,432	0,514	0,560	0,691	0,751	0,836	
Día 1	-6,8	-3,9	-2,3	-0,7	0,5	0,9	4	7	11,9	-1,4
Día 2	-7,3	-4,2	-2,4	-0,6	0,5	1	3,7	6,8	11,8	-1,5
Día 3	-7,1	-4,2	-2,6	-0,8	0,4	0,9	3,8	7,1	12	-1,6
Día 4	-7,1	-4,2	-2,5	-0,8	0,5	1,1	4	7,2	11,8	-1,6
Día 5	-7,2	-4,1	-2,4	-0,7	0,6	1,3	4,1	7,2	12	-1,5
Día 6	-7,1	-4,2	-2,5	-0,8	0,5	1,1	3,8	7,1	11,9	-1,5
Día 7	-7,2	-4,1	-2,4	-0,7	0,6	1,2	3,9	7,2	11,9	-1,5

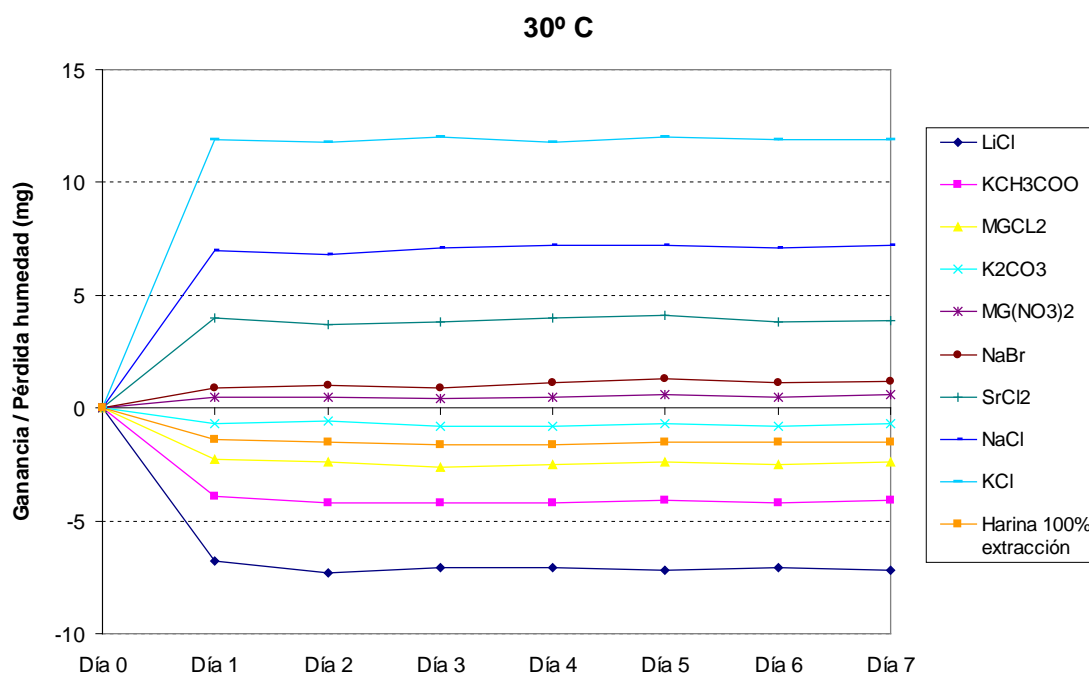


Figura 35. Evolución de la ganancia o pérdida de humedad (mg.) en el tiempo (7 días).

Este efecto se ha comprobado en el rango de a_w proporcionado por las soluciones salinas saturadas escogidas para el procedimiento experimental. Se ha señalado que en la zona más alta de su espectro (valores superiores a 0,99), la transferencia de humedad entre las soluciones y los sorbentes tiende a seguir una tendencia logarítmica durante las primeras 12 horas (Marcos Esteban, 1996).

3.2.2.2. Higrómetro de punto de rocío CX-1 “Water Activity System” (Decagon Devices, Inc.).

También se ha utilizado para conocer la a_w natural de las muestras, incubándolas a la temperatura elegida en los portamuestras (cerrados herméticamente) del mismo durante las 8 horas previas al ensayo. Resulta interesante la enorme similitud entre los resultados obtenidos mediante el uso de este dispositivo, y los obtenidos al aplicar el método simple isopiéstico gravimétrico, a pesar de que el autor recomienda el uso de este último sólo para muestras con una a_w mayor o igual a 0,60 (Marcos Esteban, 1997). El procedimiento experimental se ha ajustado en todo momento a las directrices y recomendaciones que el fabricante recoge en el manual de usuario del aparato. De este modo, y debido a la naturaleza pulverulenta de las muestras utilizadas, se cubrieron estas con una porción circular de gasa, de mismo diámetro que el portamuestras, con el fin de evitar la migración de partículas de la muestra a componentes vitales del higrómetro. El material elegido se considera que no interfiere en la difusión de humedad, y que la cantidad que absorbe de agua no modifica las medidas.

3.2.3. **Isotermas de sorción de humedad.**

Utilizando los medios descritos hasta ahora se han determinado isotermas de adsorción de humedad a 10 °C, 20 °C, y 30 °C, de los tres productos del trigo descritos con anterioridad (harina del 100% de extracción, harina blanca y salvado).

Para la obtención de los datos de humedad de equilibrio se ha desarrollado un método isopiéstico-gravimétrico según las recomendaciones del proyecto COST 90 (European Corporation in Scientific and Technical Research), sobre propiedades físicas de alimentos (Spiess y Wolf, 1983; Wolf *et al.*, 1985). Los sorbostatos Kartell nº 345 se adaptan muy bien al procedimiento experimental y a las características de las muestras

analizadas. Se han incluido las modificaciones descritas en el *apartado 3.1.6.* referentes a la sustentación de la muestra, y además en los sorbostatos con altas humedades relativas ($a_w > 0,7$) se incluyó una pequeña cantidad de timol cristalino para prevenir el crecimiento microbiano (Menkov, 2000; Moreira *et al.*, 2010; Udomkun *et al.*, 2015).

3.2.3.1. Deshidratación de la muestra.

Para obtener isothermas de adsorción de humedad hay que iniciar el método partiendo de la muestra completamente deshidratada. Cuando se pretenden obtener isothermas de adsorción y desorción, se aborda primero esta última, de modo que el primer paso sería equilibrar la muestra a la humedad relativa más alta. Pero como pretendemos únicamente obtener isothermas de adsorción, en nuestro caso comenzamos deshidratando “completamente” la muestra. Inicialmente pensamos en utilizar el método oficial de desecación a vacío a 70° C de la AOAC (AOAC, 2000), sin embargo, una vez considerada la naturaleza de las muestras objeto de estudio, se estimó que la temperatura de 70 °C podría inferir cambios estructurales en las moléculas de los componentes de las diferentes muestras procedentes del trigo (fundamentalmente proteínas e hidratos de carbono), que podrían alterar las propiedades de sorción de las muestras, de modo que se optó por desarrollar un método menos agresivo para extraer el agua de las mismas. De este modo, como paso previo se pesaron los portamuestras y los pesafiltros. A continuación se añadieron 300-500 mg de muestra y se repartió uniformemente con espátula sobre el portamuestras para formar una capa de unos dos milímetros. Tras ello se implementó un proceso de desecación en tres etapas consecutivas: en la primera etapa, las muestras se desecaron en estufa de vacío durante 7 días, pero a 30° C (de las temperaturas elegidas para desarrollar el trabajo experimental, es la más elevada) para disminuir el impacto térmico en las muestras. En segundo lugar, se sometieron a otro tratamiento adicional en un desecador con silicagel ((SiO₂)_n) activado (200 °C 24 h) durante otros 7 días, y en la tercera etapa se finalizó en otro desecador durante otros 7 días con pentóxido de fósforo (P₂O₅). Las muestras así desecadas se disponen en unos sorbostatos con silicagel en su base, y se colocan en el incubador Hotcold para atemperarlos previamente a la realización del experimento, junto con los sorbostatos conteniendo las soluciones salinas saturadas que se van a utilizar. La relación de estas últimas se recoge en el *apartado 3.1.5.* (Tabla 9).

3.2.3.2. Procedimiento isopiástico-gravimétrico.

Una vez concluidos los procesos descritos, el desarrollo metodológico (Figura 36) para obtener isothermas de adsorción consta de los siguientes pasos:

1. Atemperado de las soluciones salinas y de las muestras deshidratadas durante un mínimo de 8 horas previas al inicio de la prueba.
2. Quitar, evitando tocarla con las manos, tomándola por el asidero la tapa del sorbostato térmicamente equilibrado.
3. Pesar con exactitud analítica (0,1 mg) el portamuestras con la muestra deshidratada, tomándolo con pinzas. Importante señalar que encima del conjunto portamuestras + muestra colocado sobre el platillo de la balanza debe colocarse la tapa del sorbostato, para formar una cámara isoclimática, y evitar así las transferencias de humedad entre la muestra y el ambiente.
4. Colocar en el sorbostato conteniendo en la base referencias de a_w conocida el portamuestras con la muestra.
5. Incubar escalonadamente hasta “peso constante”. Se toman registros gravimétricos cada 24 horas. Se considera que la muestra ha alcanzado el equilibrio cuando la diferencia de peso entre dos pesadas consecutivas es menor de 1 mg/g (Labuza, 1980).
6. Todo el procedimiento hasta ahora descrito se reproduce a temperaturas constantes sucesivamente decrecientes (30, 20, y 10 °C) para hallar las isothermas de adsorción de humedad.
8. Expresar el contenido de humedad en base a la materia seca (g H₂O/100 g MS) frente a la a_w , y comparar la isoterma obtenida con datos bibliográficos de referencia.

Siguiendo el procedimiento metodológico descrito se obtuvo información del contenido en humedad de la muestra correspondiente a los valores de a_w propios de los sorbatos, pero de manera discontinua y puntual. Si pretendemos disponer de una herramienta aplicable en modo continuo a cualquier valor de la a_w , se hace necesario obtener una ecuación de ajuste que se adapte bien a los puntos obtenidos. Para ello

varios autores han desarrollado diferentes modelos matemáticos (Iglesias y Chirife, 1982), que relacionan la a_w y el contenido de humedad de la muestra a través de 2 ó 3 parámetros. Es importante resaltar que sólo unos pocos de ellos se ajustan al espectro completo de a_w , y debido a que el agua está asociada con la matriz del alimento mediante diferentes mecanismos y en diferentes regiones de a_w , cada uno de ellos posee un ámbito de aplicación propio y característico, de modo que sólo se verifican en un rango concreto de a_w (Iglesias y Chirife, 1978; Al-Muhtaseb *et al.*, 2002; Barreiro *et al.*, 2003; Erbaş *et al.*, 2005; Abramovič y Klofutar, 2006).

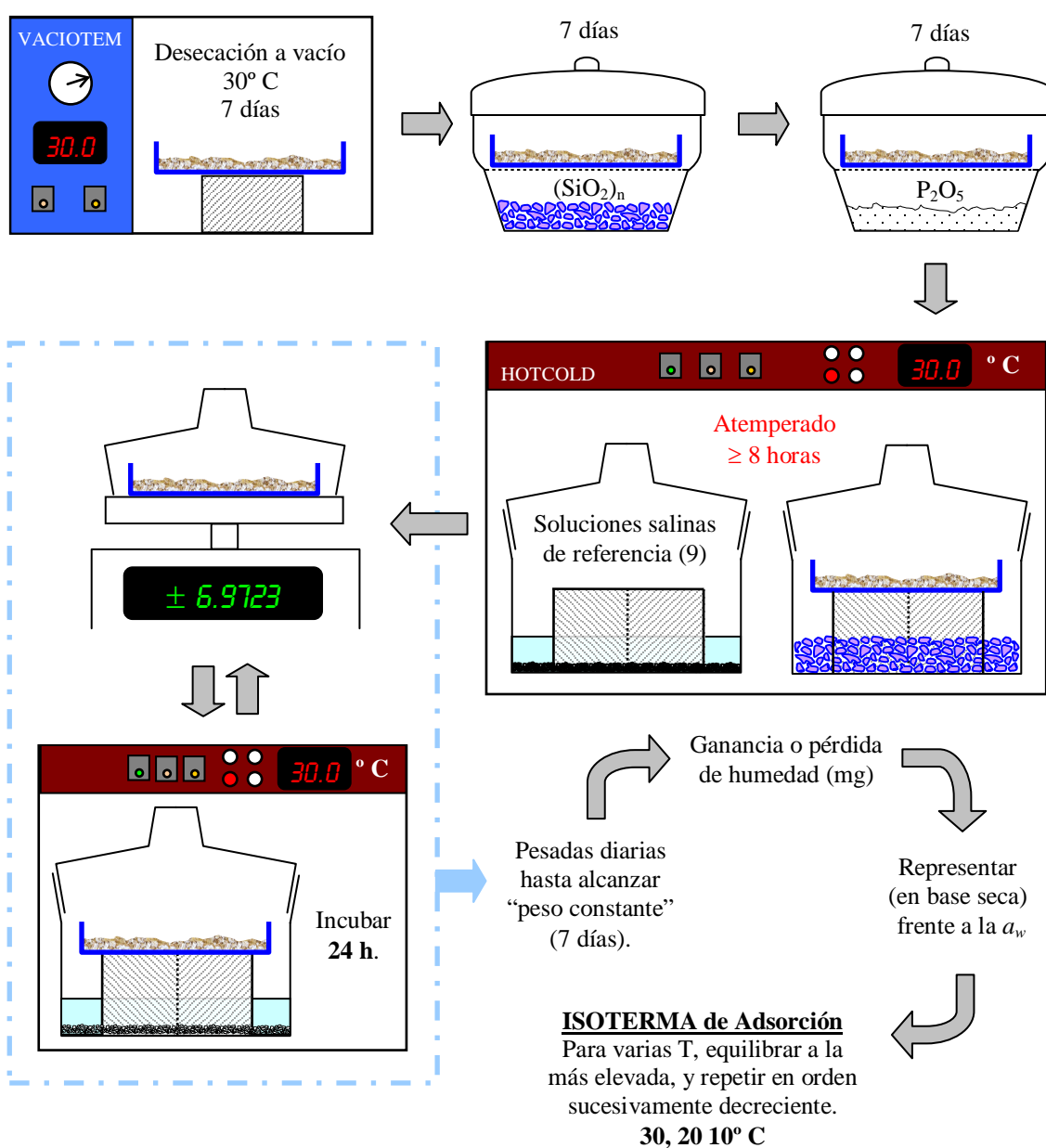


Figura 36. Método isopiéstico-gravimétrico.

3.2.3.3. Modelos matemáticos aplicados.

Entre los modelos existentes se han considerado únicamente aquellos de los que se tiene constancia de su aplicación en alimentos (Tabla 5, páginas 59-72), y de entre éstos se han seleccionado y desarrollado los que a continuación se relacionan.

Los modelos matemáticos de dos parámetros aplicados en este trabajo fueron recopilados por Iglesias y Chirife (1982). Tanto el modelo de Guggenheim, Anderson y De Boer (Van den Berg, y Bruin, 1981) como el de Caurie (2005a) son modelos de tres parámetros.

3.2.3.3.1. Ecuación de Bradley (Bradley, 1936).

Este primer modelo relaciona a_w y humedad de equilibrio (m) utilizando dos parámetros estadísticos (A y B). Para calcularlos y proceder a la representación gráfica hay que transformar la ecuación original (ecuación [3.1]), de modo que:

$$\begin{aligned} \ln \frac{1}{a_w} &= A \cdot B^m & [3.1] & \longrightarrow & \ln\left(\ln \frac{1}{a_w}\right) &= m \ln B + \ln A \\ & & & & \ln(\ln 1 - \ln a_w) &= m \ln B + \ln A \\ & & & & \ln(-\ln a_w) &= m \ln B + \ln A \\ & & & & m &= \frac{\ln(-\ln a_w) - \ln A}{\ln B} \\ & & & & m &= \frac{1}{\ln B} [\ln(-\ln a_w)] - \frac{\ln A}{\ln B} \end{aligned}$$

Esta última ecuación permite aplicar un ajuste lineal a los datos, de manera que:

$$\left. \begin{aligned} y &= m \\ x &= \ln(-\ln a_w) \\ b &= 1 / \ln B \\ a &= \ln A / \ln B \end{aligned} \right\} \quad y = b x + a \quad \Longrightarrow \quad \text{AJUSTE LINEAL}$$

La aplicación directa de este procedimiento origina una función rectilínea cuyos coeficientes de ajuste (a y b) permiten el cálculo de los dos parámetros estadísticos del modelo de Bradley (A y B), para así obtener la isoterma. A efectos prácticos, la isoterma

se concuerda con los modelos matemáticos referenciados en la bibliografía. Boente *et al.* (1996) proponen una forma linealizada (ecuación [3.2]) que origina un cambio del signo de la ordenada en el origen, obteniéndose así un ajuste adecuado.

$$m = a + b \ln(-\ln a_w) \quad [3.2]$$

Hoover y Mellon (1950) obtuvieron buenos ajustes sobre datos de sorción de agua en proteínas en un rango de a_w comprendido entre 0,05 a 0,95.

3.2.3.3.2. Ecuación de Henderson (Henderson, 1952).

Otro modelo de dos parámetros citado por Iglesias y Chirife (1982), que exige, de forma similar al modelo anteriormente descrito, una transformación matemática para la obtención de los coeficientes termodinámicos y la representación de los datos. Así:

$$\begin{aligned} 1 - a_w &= \exp(-A \cdot m^B) \quad [3.3] \quad \rightarrow \quad \ln(1 - a_w) = (-A \cdot m^B) \ln e \\ m^B &= -\frac{\ln(1 - a_w)}{A} \\ B \cdot \ln m &= \ln[-\ln(1 - a_w)] - \ln A \\ \ln m &= \frac{1}{B} \{\ln[-\ln(1 - a_w)]\} - \frac{\ln A}{B} \end{aligned}$$

De esta forma se obtuvo una expresión que permite un ajuste lineal a los datos:

$$\left. \begin{aligned} y &= \ln m \\ x &= \ln[-\ln(1 - a_w)] \\ b &= 1 / B \\ a &= (\ln A) / B \end{aligned} \right\} \quad y = b x + a \quad \Rightarrow \quad \text{AJUSTE LINEAL}$$

Boente *et al.* (1996) proponen complementariamente una ecuación alternativa para el modelo (ecuación [3.4]), a partir de la que se puede obtener una forma linealizada (ecuación [3.5]) que ofrece un ajuste satisfactorio en los términos matemáticos descritos.

$$m = \exp\{a + b \cdot \ln[-\ln(1 - a_w)]\} \quad [3.4]$$

$$\ln m = a + b \cdot \ln[-\ln(1 - a_w)] \quad [3.5]$$

Al-Muhtaseb *et al.* (2002) confieren validez a éste modelo en el intervalo de a_w comprendido entre 0,05 y 0,80 para alimentos ricos en almidón, de acuerdo con Chirife e Iglesias (1978). Erbaş *et al.* (2005) modifican este rango, desplazándose a valores comprendidos entre 0,20 y 0,90 en muestras de “semolina” y “farina”, dos alimentos preparados a base de trigo.

3.2.3.3.3. Ecuación de Oswin (Oswin, 1946).

Este caso es muy sencillo, ya que la ecuación original ya posee el formato de una función potencial. También puede optarse por linealizar la expresión para aplicar un ajuste lineal, pero los resultados obtenidos serán idénticos.

$$m = A \cdot \left(\frac{a_w}{1 - a_w} \right)^B \quad [3.6]$$

Los dos parámetros de este modelo se obtienen de forma directa, aplicando un ajuste no lineal:

$$\left. \begin{array}{l} y = m \\ x = \frac{a_w}{1 - a_w} \\ b = B \\ a = A \end{array} \right\} \quad y = a \cdot x^b \quad \Rightarrow \quad \text{AJUSTE POTENCIAL}$$

Al-Muhtaseb *et al.* (2002) atribuyen a este modelo un rango de aplicabilidad muy amplio ($0,05 < a_w < 0,90$) para alimentos ricos en almidón, siendo el propuesto por Abramovič y Klofutar (2006) aún mayor ($a_w < 0,98$) trabajando con goma gellan.

3.2.3.3.4. Ecuación de Smith (Smith, 1947)

La ecuación de Smith responde directamente a un ajuste lineal, por lo que podemos aplicar directamente los datos experimentales. Sandoval y Barreiro (2002) la definen como:

$$m = A + B \cdot \ln(1 - a_w) \quad [3.7]$$

De modo que:

$$\left. \begin{array}{l} y = m \\ x = \ln(1 - a_w) \\ b = B \\ a = A \end{array} \right\} \quad y = b x + a \quad \Rightarrow \quad \text{AJUSTE LINEAL}$$

Existen en la bibliografía diferencias a la hora de establecer el ámbito de aplicación de este modelo biparamétrico. Al-Muhtaseb *et al.* (2002) coinciden con Becker y Sallans (1956) en conferirle validez en el rango de a_w comprendido entre 0,30 y 0,90 en un estudio con muestras de trigo, intervalo equivalente en extensión aunque con un ligero desplazamiento de sus límites al propuesto por Erbaş *et al.*, (2005), que lo consideran válido en el intervalo comprendido entre 0,20 y 0,80. No obstante, Sandoval y Barreiro (2002) estudiando granos de cacao, y Barreiro *et al.*, (2003) analizando malta de cebada, encuentran que el modelo proporciona su mejor ajuste en el rango de a_w comprendido entre 0,50 y 0,95, valores en concordancia con Abramovič y Klofutar (2006) que sólo lo consideran válido para valores de a_w superiores a 0,60. En el capítulo de *resultados y discusión* se considerarán las posibles causas de estas diferencias.

3.2.3.3.5. *Ecuación de Halsey* (Halsey, 1948; Iglesias *et al.*, 1975a; Iglesias y Chirife, 1976d).

La expresión matemática empleada en este trabajo es una forma simplificada de la ecuación original (ecuación [4.1], Halsey, 1948, epígrafe 4.3.2.5 en *resultados y discusión*, página 236), ya que Iglesias *et al.* (1975a) consideraron procedente eliminar la temperatura y la constante de los gases, y posteriormente Iglesias y Chirife (1976d) modificaron su variable independiente para aumentar su versatilidad. Ésta nueva fórmula exhibe claramente el formato de una función exponencial, por lo que al observarla en primera instancia se puede caer en la tentación de aplicar ese tipo de ajuste. Pero al examinarla más detenidamente observamos que la a_w aparece como variable dependiente, y para trazar isothermas de sorción de humedad debe figurar en la expresión como variable independiente, siendo deseable su representación en el eje de

abscisas. Por ello transformamos en ese sentido la ecuación original, de manera que:

$$\begin{aligned}
 a_w &= \exp\left(-\frac{A}{m^B}\right) \quad [3.8] \longrightarrow \ln a_w = \left(-\frac{A}{m^B}\right) \cdot \ln e \\
 -\ln a_w &= \frac{A}{m^B} \\
 \ln(-\ln a_w) &= \ln A - B \cdot \ln m \\
 \ln m &= \frac{\ln A - \ln(-\ln a_w)}{B} \\
 \ln m &= \frac{\ln A}{B} - \frac{1}{B} [\ln(-\ln a_w)]
 \end{aligned}$$

Esta última función ya posee la a_w como término independiente, y permite aplicar un ajuste lineal a los datos, de manera que:

$$\left. \begin{aligned} y &= \ln m \\ x &= \ln(-\ln a_w) \\ b &= 1/B \\ a &= (\ln A) / B \end{aligned} \right\} \quad y = b x + a \quad \Longrightarrow \quad \text{AJUSTE LINEAL}$$

También en este modelo Boente *et al.* (1996) proponen una forma matemática alternativa (ecuación [3.9]) cuya linealización (ecuación [3.10]) cumple el modelo en los términos anteriormente expuestos.

$$m = \exp[a + b \cdot \ln(-\ln a_w)] \quad [3.9]$$

$$\ln m = a + b \cdot \ln(-\ln a_w) \quad [3.10]$$

En cuanto al rango de a_w en el que es aplicable el modelo, las diferencias existentes entre los autores no son especialmente importantes. Al-Muhtaseb *et al.* (2002) proponen como válido el modelo en el intervalo de a_w comprendido entre 0,05 y 0,80 para alimentos ricos en almidón basándose en los trabajos de Chirife e Iglesias (1978), resultados éstos similares a los previamente publicados por Iglesias *et al.* (1975a), Iglesias y Chirife (1976d), Sandoval y Barreiro (2002), y Barreiro *et al.* (2003), que reducen muy ligeramente este intervalo modificando únicamente su límite inferior hasta 0,10. En este sentido, Erbaş *et al.* (2005) proponen un rango de aplicabilidad

comprendido entre 0,30 y 0,90.

3.2.3.3.6. Ecuación de Kuhn (Labuza *et al.*, 1972).

Otro modelo que intenta explicar los fenómenos de sorción de humedad en los alimentos a través de una función de dos parámetros. Kuhn (1964) diseñó el modelo original intentando explicar matemáticamente los fenómenos de condensación capilar, e incluyó la dependencia de la presión de vapor de equilibrio a través del potencial de adsorción de Polanyi's. La ecuación publicada en 1972 posee claramente una tendencia rectilínea:

$$m = \frac{B}{\ln a_w} + A \quad [3.11]$$

Donde:

$$\left. \begin{array}{l} y = m \\ x = \frac{1}{\ln a_w} \\ b = B \\ a = A \end{array} \right\} \quad y = b x + a \quad \Rightarrow \quad \text{AJUSTE LINEAL}$$

Abramovič y Klofutar (2006) dan como válido el modelo para valores de a_w inferiores a 0,75, mientras que Sandoval y Barreiro (2002) y Barreiro *et al.* (2003) coinciden en restringir más aún este intervalo, de modo que obtienen los mejores ajustes en el rango a_w inferior a 0,50.

3.2.3.3.7. Ecuación de Iglesias y Chirife (Iglesias y Chirife, 1978; Iglesias y Chirife, 1981).

En este modelo aparece un nuevo parámetro, $m_{0,5}$:

$$\ln\left(m + \sqrt{m^2 + m_{0,5}}\right) = B \cdot \ln a_w + A \quad [3.12]$$

Este nuevo parámetro representa el contenido de humedad correspondiente a una a_w de 0,5. Como en nuestro diseño experimental no disponemos de ninguna solución salina que proporcione este valor, no es posible la aplicación de esta función. No

obstante, estos mismos autores propusieron otra ecuación diferente en 1981:

$$m = B \cdot \left(\frac{a_w}{1 - a_w} \right) + A \quad [3.13]$$

Esta sí puede aplicarse fácilmente siguiendo un procedimiento análogo a otros modelos anteriores. De este modo:

$$\left. \begin{array}{l} y = m \\ x = \frac{a_w}{1 - a_w} \\ b = B \\ a = A \end{array} \right\} \quad y = b x + a \quad \Rightarrow \quad \text{AJUSTE LINEAL}$$

Los autores del modelo le confieren validez (aplicando la ecuación [3.12]) en el rango de a_w comprendido entre 0,10 y 0,80 para alimentos con alto contenido en azúcares (Iglesias y Chirife, 1978). Erbaş *et al.* (2005) aplicaron este modelo a datos de sorción de humedad de muestras de “semolina” y “farina” sólo en el rango comprendido entre 0,20 y 0,60.

3.2.3.3.8. Ecuación de BET (Brunauer, Emmet y Teller, 1938).

Este modelo de dos parámetros representa un hito fundamental en la interpretación de los modelos multicapa de isothermas de sorción de humedad. Dos constantes caracterizan la ecuación de isoterma de BET: m_0 es la humedad de monocapa, y C , la constante energética.

$$\frac{a_w}{(1 - a_w)m} = \frac{1}{m_0 C} + \frac{a_w (C - 1)}{m_0 C} \quad [3.14]$$

Si sustituimos $\frac{1}{m_0 C}$ por A , y $\frac{(C - 1)}{m_0 C}$ por B , la ecuación original nos queda:

$$\frac{a_w}{(1 - a_w)m} = A + B \cdot a_w \quad [3.15]$$

A partir de esta forma es posible aplicar un ajuste lineal a los datos, asumiendo que:

$$\left. \begin{array}{l} y = \frac{a_w}{(1-a_w)m} \\ x = a_w \\ a = A \\ b = B \end{array} \right\} \quad y = a + b x \quad \Rightarrow \quad \text{AJUSTE LINEAL}$$

A partir de la ecuación [3.15], por sustitución se obtienen las expresiones que nos permitirán determinar los parámetros que caracterizan este modelo. Así:

$$C = \frac{1}{A \cdot m_o} \quad [3.16]$$

$$m_o = \frac{1}{A + B} \quad [3.17]$$

Este modelo es el más ampliamente utilizado desde que Brunauer, Emmet y Teller lo publicaron en 1938. Su rango de aplicabilidad es discutido, aunque siempre se restringe a la mitad inferior del espectro de a_w ($< 0,5$). De este modo, mientras que Al-Muhtaseb *et al.* (2002) coincide con Timmermann *et al.* (2001) en conferirle validez únicamente para valores comprendidos entre 0,05 y 0,35 en un estudio sobre almidón de trigo, otros autores amplían su límite superior hasta 0,45, afirmando que proporciona un buen ajuste para una diversidad de alimentos en ese rango (Chirife e Iglesias, 1978; Rizvi, 1995; Ahmat *et al.*, 2014), siendo éste adecuado para el cálculo de los parámetros termodinámicos (m_o y C) que caracterizan el modelo (Labuza, 1968) mediante el uso de formas linealizadas de la ecuación original (“*gráficos de BET*”) (Zug, 2002). Abramovič y Klofutar (2006), Sandoval y Barreiro (2002) y Barreiro *et al.* (2003) coinciden en ratificar el rango propuesto por Labuza (1968), proponiendo la ecuación como válida para cualquier valor de a_w inferior a 0,5 en un trabajo con muestras de granos de cacao, goma gellan y malta de cebada, respectivamente).

3.2.3.3.9. Ecuación de GAB (van den Berg, y Bruin, 1981).

El modelo propuesto por Guggenheim, Anderson y De Boer es el único de tres parámetros de los expuestos hasta ahora. Puede considerarse como una extensión del

modelo de B.E.T., que además contempla las propiedades del sorbato en la región de la multicapa. Se define por la ecuación:

$$\frac{m}{m_0} = \frac{a_w Gk}{(1 - a_w k)(1 - a_w k + a_w Gk)} \quad [3.18]$$

Donde m_0 es la humedad de monocapa, G es la constante de Guggenheim, y k es el llamado factor de corrección. Para calcular los tres parámetros y obtener así la función de ajuste a la isoterma, en 1983 Bizot propuso transformar el modelo en una ecuación cuadrática (ecuación [3.19]) tal como sigue:

$$\left. \begin{array}{l} \frac{a_w}{m} = z \\ a_w^2 = x \\ a_w = y \end{array} \right\} \begin{array}{c} \text{(Bizot, 1983) [3.19]} \\ \boxed{\frac{a_w}{m} = A + Ba_w^2 + Ca_w} \end{array} \xrightarrow{\text{despejando}} m = \frac{a_w}{A + Ba_w^2 + Ca_w}$$

$$z = A + Bx + Cy \quad [3.20]$$

Los coeficientes A , B , y C de esta ecuación se calcularon ajustando los valores de a_w frente a los de humedad en equilibrio mediante regresión no lineal, basada en el método de los mínimos cuadrados, ya que se considera el método más recomendable para ello (Ramesh, 2003); simultáneamente se determinó el coeficiente de determinación R^2 como estimador del error. Estos coeficientes se relacionan con los parámetros termodinámicos del modelo G.A.B. mediante las siguientes ecuaciones:

$$A = \frac{1}{m_0 Gk} \quad [3.21] \quad m_0 = \sqrt{\frac{1}{C^2 - 4BA}} \quad [3.22]$$

$$B = \frac{k}{m_0} \left(\frac{1}{G} - 1 \right) \quad [3.23] \quad G = \frac{2}{1 - \left[\frac{C}{(1/m_0)} \right]} \quad [3.24]$$

$$C = \frac{1}{m_0} \left(1 - \frac{2}{G} \right) \quad [3.25]$$

$$k = \frac{\frac{(1/A)}{m_0}}{G} \quad [3.26]$$

Al-Muhtaseb *et al.* (2002) eligen este modelo como el más versátil de los existentes, y le confieren un rango de aplicabilidad para valores de a_w comprendidos entre 0,05 y 0,95, trabajando entre otros alimentos con almidón de trigo. Sin embargo, Sandoval y Barreiro (2002) eliminaron ese límite inferior, concediéndole validez para todo el rango de a_w inferior a 0,95, mientras que Abramovič y Klofutar (2006) hacen lo propio pero ampliando el límite superior hasta 0,98. De todos modos, son muchos los autores que prefieren asignarle validez únicamente para valores de a_w inferiores a 0,90 (Ramesh, 2003; Toğrul y Arslan, 2007).

3.2.3.3.10. Ecuación de Caurie (Caurie, 2005a).

Este modelo contempla el fenómeno de adsorción desde un nuevo enfoque. Caurie abandona la idea que asume el modelo de BET de que la adsorción de humedad en los alimentos se organiza en un número infinito de capas de agua, convencido de que ésta posee carácter unimolecular. De este modo reordena la ecuación de BET (ecuación [3.14]) de la siguiente forma:

$$\frac{a_w}{m(1-a_w)} = \frac{1-a_w}{m_0 C a_w} + \frac{(m/m_0)-1}{m} \quad [3.27]$$

En la teoría de BET, el número de capas adsorbidas (n) puede cuantificarse, y es igual a m/m_0 . De este modo, como Caurie sostiene que la adsorción tiene carácter unimolecular, $m/m_0 = 1$ (una sola capa de moléculas de agua), y por tanto, $m/m_0 - 1 = 0$. En consecuencia, la ecuación [3.27] puede reducirse a una expresión para una sola capa de moléculas de agua (Caurie, 1981):

$$\frac{m}{m_0} = C \left(\frac{a_w}{1-a_w} \right)^2 \quad [3.28]$$

Con todo lo anterior, y puesto que para una sola capa de moléculas de agua, $(m/m_0)^n = 1$, la ecuación anterior puede transformarse en (Caurie, 1985):

$$\left(\frac{m}{m_0}\right)^n = C \left(\frac{a_w}{1-a_w}\right)^2 \quad [3.29]$$

Esta ecuación de tres parámetros define el modelo de Caurie. En esta nueva expresión, n ya no representa el número de capas de agua adsorbidas, sino que cuantifica la cantidad de volúmenes espaciales independientes capaces de proporcionar alojamiento a una molécula de agua. Es decir, el número de centros de adsorción en la superficie del alimento.

En función de los registros experimentales disponibles, hay que tener en cuenta que la ecuación [3.29] puede resultar de manejo complejo, de modo que resulta de gran utilidad aplicar un procedimiento análogo al seguido para otros modelos matemáticos y transformarla en una forma lineal. Así:

$$\begin{aligned} \left(\frac{m}{m_0}\right)^n = C \left(\frac{a_w}{1-a_w}\right)^2 & \longrightarrow \ln\left(\frac{m}{m_0}\right)^n = \ln\left[C \left(\frac{a_w}{1-a_w}\right)^2\right] \\ n \ln\left(\frac{m}{m_0}\right) &= \ln C + 2 \ln\left(\frac{a_w}{1-a_w}\right) \\ \ln\left(\frac{m}{m_0}\right) &= \frac{\ln C}{n} + \frac{2}{n} \ln\left(\frac{a_w}{1-a_w}\right) \\ \ln m - \ln m_0 &= \frac{1}{n} \ln C + \frac{2}{n} \ln\left(\frac{a_w}{1-a_w}\right) \\ \ln m &= \ln m_0 + \frac{1}{n} \ln C + \frac{2}{n} \ln\left(\frac{a_w}{1-a_w}\right) \\ \ln m &= \ln m_0 C^{1/n} + \frac{2}{n} \ln\left(\frac{a_w}{1-a_w}\right) \quad [3.30] \end{aligned}$$

En esta nueva expresión aparece un nuevo parámetro, $C^{1/n}$, que representa el peso de las moléculas de agua unidas en los centros primarios de adsorción del alimento, por unidad de volumen espacial. Es una medida de la densidad de las moléculas de agua fuertemente ligadas al alimento en la monocapa. Se relaciona con los otros dos a través de la siguiente igualdad:

$$n = \frac{m_0}{C^{1/n}} \quad [3.31]$$

Puesto que resulta de gran utilidad para la aplicación del modelo eliminar en primera instancia el uso directo en la ecuación del parámetro n , utilizando la ecuación [3.31] podemos transformar la ecuación [3.30] en:

$$\ln m = \ln m_0 C^{1/n} + \frac{2C^{1/n}}{m_0} \ln \left(\frac{a_w}{1-a_w} \right) \quad [3.32]$$

Esta forma propuesta por Caurie (2005a) es susceptible de aplicarse siguiendo un ajuste lineal, de modo que:

$$\left. \begin{array}{l} y = \ln m \\ x = \ln \left(\frac{a_w}{1-a_w} \right) \\ a = \ln m_0 \cdot C^{1/n} \\ b = \frac{2C^{1/n}}{m_0} \end{array} \right\} \quad y = a + b x \quad \Rightarrow \quad \text{AJUSTE LINEAL}$$

Siguiendo el procedimiento descrito podemos obtener las ecuaciones que nos permitirán calcular los dos parámetros restantes:

$$m_0 = \exp \left(\frac{\ln 2 + a - \ln b}{2} \right) \quad [3.33]$$

$$C^{1/n} = \frac{m_0 b}{2} \quad [3.34]$$

Una vez calculado $C^{1/n}$ podremos conocer el valor de C de la siguiente manera:

$$C = \exp \left(\frac{\ln C^{1/n}}{1/n} \right) \quad [3.35]$$

Teniendo en cuenta todo lo descrito anteriormente, la teoría de adsorción unimolecular de Caurie desarrolla mecanismos para conocer otros aspectos fundamentales de la adsorción. De este modo, en los procesos de adsorción los adsorbentes son capaces de adsorber una cantidad limitada de agua. Esto resulta explicable imaginando un número determinado y finito de centros de adsorción en el

adsorbente, como plantea este modelo. De este modo, conforme la presión de vapor de agua vaya aumentando, estos centros de adsorción irán adsorbiendo un mayor número de moléculas de agua, hasta alcanzar un máximo situado por debajo de la presión de saturación. El modelo de Caurie permite conocer el peso de este número máximo de moléculas y determinar el nivel de *máxima adsorción* de un determinado adsorbente. De este modo, Caurie (2005a) asumió que cada centro de adsorción es capaz de atraer una masa máxima de m_0 gramos de moléculas de agua. Así, la ecuación [3.31] se transformaría como sigue:

$$nm_0 = \frac{m_0^2}{C^{1/n}} \quad [3.36]$$

Esta igualdad nos permite conocer el peso total de agua adsorbido por n centros de adsorción (siempre por debajo de la presión de saturación del agua). A presión de saturación, condición ésta en la que aparecen moléculas de agua en estado condensado, $C = 1$, y la cantidad total de moléculas de agua adsorbidas se incrementa hasta m_0^2 gramos.

Se ha descrito anteriormente que las isothermas que exhiben los alimentos poseen tres zonas bien diferenciadas en cuanto al modo en que se unen e interactúan las moléculas de agua. Pues bien, otro aspecto importante de este modelo de tres parámetros es que posee mecanismos para identificar los límites entre diferentes zonas. Así, podemos decir que el inicio y el final de la adsorción del agua de la multicapa se corresponden con contenidos de humedad equivalentes a m_0 y nm_0 gramos de agua, respectivamente, mientras que a partir de este valor el agua de la tercera etapa (*agua de la fase masiva*) se incrementaría hasta un valor máximo de adsorción correspondiente a m_0^2 gramos. Todo esto puede cuantificarse, e identificar los valores de a_w correspondientes a los límites entre los tres estados del agua en la isoterma. Para ello emplearemos la ecuación general del modelo de Caurie (ecuación [3.29]), transformándola en función de la a_w :

$$\left(\frac{m}{m_0}\right)^n = C \left(\frac{a_w}{1-a_w}\right)^2 \quad \longrightarrow \quad \left(\frac{a_w}{1-a_w}\right)^2 = \frac{(m/m_0)^n}{C}$$

$$\begin{aligned}
\frac{a_w}{1-a_w} &= \frac{(m/m_0)^{n/2}}{C^{1/2}} \\
\frac{1-a_w}{a_w} &= \frac{C^{1/2}}{(m/m_0)^{n/2}} \\
\frac{1}{a_w} - 1 &= \frac{C^{1/2}}{(m/m_0)^{n/2}} \\
\frac{1}{a_w} &= 1 + \frac{C^{1/2}}{(m/m_0)^{n/2}} \quad [3.37]
\end{aligned}$$

Sustituyendo en la ecuación [3.37] el contenido de humedad (m) por m_0 , nm_0 y m_0^2 , se obtienen los valores de a_w correspondientes a los límites entre las tres zonas de la isoterma, denominados a_{m_0} , a_{nm_0} y $a_{m_0^2}$ respectivamente (ecuaciones [3.38], [3.39] y [3.40]):

$$\frac{1}{a_{m_0}} = 1 + C^{1/2} \quad [3.38]$$

$$\frac{1}{a_{nm_0}} = 1 + \frac{C}{m_0^{n/2}} \quad [3.39]$$

$$\frac{1}{a_{m_0^2}} = 1 + \frac{1}{m_0^{n/2}} \quad [3.40]$$

La ecuación [3.38] permite obtener el límite superior de a_w correspondiente a la primera y más fuertemente retenida capa de moléculas de agua (incluye la monocapa); la ecuación [3.39] el límite superior del agua de la multicapa, y la ecuación [3.40] el límite que da paso a la condensación (Caurie, 2005a).

Con todo lo anterior, y tras examinar a fondo todas las posibilidades que ofrece éste modelo, podemos obtener información válida de los procesos de sorción de humedad en todo el espectro de a_w . Al respecto, Abramovič y Klofutar (2006) le atribuyen validez a este modelo para cualquier valor de a_w inferior a 0,98.

3.2.3.4. Evaluación de la bondad de los ajustes practicados.

La precisión de los ajustes practicados a todos los modelos ensayados ha sido evaluada mediante el cálculo del “*error cuadrático medio porcentual*” (%RMS) (Bizot, 1983; Mok y Hettiarachchy, 1990; Jayendra Kumar *et al.*, 2005; Ariahu *et al.*, 2006; Suppakul *et al.*, 2013):

$$\%RMS = 100 \times \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N \left[\frac{(x_{ex} - x_{cal})^2}{x_{ex}} \right]}{N}} \quad [3.41]$$

Donde N es el número de datos experimentales, x_{ex} y x_{cal} representan a los contenidos de humedad en el equilibrio experimental y estimado, respectivamente.

No obstante, con la finalidad de contrastar los resultados obtenidos, y debido a la amplia difusión que posee en este campo, en ocasiones se ha utilizado simultáneamente el *porcentaje de la desviación media relativa* (frecuentemente representado como %E o %P) (Lomauro *et al.*, 1985a; Al-Muhtaseb *et al.*, 2004a; Abramovič y Klofutar, 2006; Moreira *et al.*, 2010):

$$\%E = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|x_{ex} - x_{cal}|}{x_{ex}} \quad [3.42]$$

3.2.4. Dependencia de la temperatura.

Conocer la dependencia de la temperatura de las isothermas de sorción de humedad a diferentes temperaturas no sólo permite hacer interpolaciones a otras temperaturas distintas, sino que también pueden practicarse extrapolaciones moderadas, esto es, interpretar con cautela a temperaturas próximas, no no muy distantes, a las extremas experimentales (Marcos Esteban, 2002). Como se ha indicado con anterioridad, algunos modelos matemáticos para isothermas de sorción de humedad ya tienen en cuenta el efecto de la temperatura en su formulación (Sanni *et al.*, 1997; Toğrul

y Arslan, 2007), de modo que podemos cuantificar la dependencia de la temperatura de las isothermas de sorción de humedad mediante la aplicación de diferentes ecuaciones tipo Arrhenius (Kim y Bhowmik, 1994; Sanni *et al.*, 1997; Toğrul y Arslan, 2007). La forma genérica es la siguiente:

$$\alpha = \beta \cdot \exp\left(\frac{\gamma}{RT}\right) \quad [3.43]$$

Donde α es el parámetro estudiado, β es el factor pre-exponencial, γ es el factor energético correspondiente, R es la constante universal de los gases ideales (8,3145 J/mol·K) y T es la temperatura absoluta (K). Al someter a estudio mediante este procedimiento los parámetros que definen el modelo GAB obtendremos las siguientes ecuaciones (Sanni *et al.*, 1997; Moreira *et al.* 2010; Toğrul y Arslan, 2007):

$$m_0 = m_0' \cdot \exp\left(\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad [3.44]$$

$$G = G' \cdot \exp\left(\frac{H_0 - H_m}{RT}\right) \quad [3.45]$$

$$k = k' \cdot \exp\left(\frac{\lambda - H_m}{RT}\right) \quad [3.46]$$

Donde m_0' , G' y k' son factores pre-exponenciales, ΔH es un factor energético, relacionado con la energía de activación necesaria para el proceso de sorción; H_0 es el calor de sorción de la monocapa, H_m representa el calor de sorción de la multicapa, y λ el calor de condensación del agua pura, todos ellos en kJ/mol (Sanni *et al.*, 1997).

Para aplicar este procedimiento a los datos experimentales, las ecuaciones anteriores pueden utilizarse en su forma logarítmica o linealizada (ecuación [3.47]) (Kaleemullah y Kailappan, 2007):

$$\ln \alpha = \ln \beta - \frac{\gamma}{RT} \quad [3.47]$$

De modo que representando en abscisas la inversa de la temperatura, y en ordenadas el logaritmo neperiano del parámetro objeto de estudio, obtenemos una recta

de cuya pendiente podremos calcular fácilmente los factores energéticos propios y característicos de cada parámetro; además la magnitud de esta pendiente constituye en sí misma un buen estimador para cuantificar el grado en que depende de la temperatura ese parámetro en concreto. Para terminar, de la ordenada en el origen obtendremos el factor pre-exponencial o de Arrhenius (Vega *et al.*, 2005).

3.2.5. Calor isostérico.

El calor isostérico se ha calculado mediante el empleo de dos métodos diferentes:

3.2.5.1. Ecuación de Clausius-Clapeyron.

El uso de esta ecuación constituye el método más extendido. Propuesto por Tsami (1991) emplea una sistemática basada en el conocimiento directo de las isothermas de sorción de humedad. Para ello ha utilizado la siguiente expresión derivada de la ecuación de Clausius-Clapeyron (Rizvi, 1986; Tsami, 1991; McMinn *et al.*, 2007):

$$q_{st} = -R \frac{\partial \ln a_w}{\partial (1/T)} \quad [3.48]$$

Donde a_w es la actividad del agua, q_{st} el calor isostérico neto de sorción (kJ/mol), R la constante universal de los gases ideales (8,3145 J/mol·K) y T es la temperatura absoluta (K).

El calor isostérico neto de sorción puede calcularse mediante la representación lineal de $\ln a_w$ (calculados a humedad constante) vs $1/T$ (Ariahu *et al.*, 2006). En concordancia con la ecuación [3.48] la pendiente de la recta es $-q_{st} / R$ (Tsami, 1991; Kiranoudis *et al.*, 1993). Para cada contenido en humedad, este procedimiento se repite con el objeto de determinar la dependencia del calor isostérico neto del mismo (Figura 71, en *resultados y discusión*, página 257).

Una vez calculado el calor isostérico neto (q_{st}), se puede calcular el calor isostérico de sorción (Q_{st}) a partir de la ecuación [3.49] para todas las muestras, tanto si se trata de cinéticas de desorción como de adsorción (Kaymak-Ertekin y Gedik, 2004), como es el caso de este estudio.

$$q_{st} = Q_{st} - \lambda \quad [3.49]$$

donde λ representa el calor de vaporización del agua pura (kJ/mol de agua).

3.2.5.2. Método de Caurie.

Adicionalmente, y con la finalidad de aportar diversidad al estudio, el calor isotérico se ha calculado utilizando un método alternativo. Caurie (2005a) propone que la magnitud de las fuerzas atractivas intermoleculares (Q) se encuentra directamente relacionada con la densidad de moléculas existente. De este modo, relaciona ambos parámetros mediante la siguiente ecuación:

$$\ln C^{1/n} = \frac{Q}{nRT} \quad [3.50]$$

Si incluimos esta igualdad en la ecuación que define el modelo de Caurie (ecuación [3.30], página 158), obtendremos:

$$\ln m = \ln m_0 + \frac{Q}{nRT} + \frac{2}{n} \ln \left(\frac{a_w}{1 - a_w} \right) \quad [3.51]$$

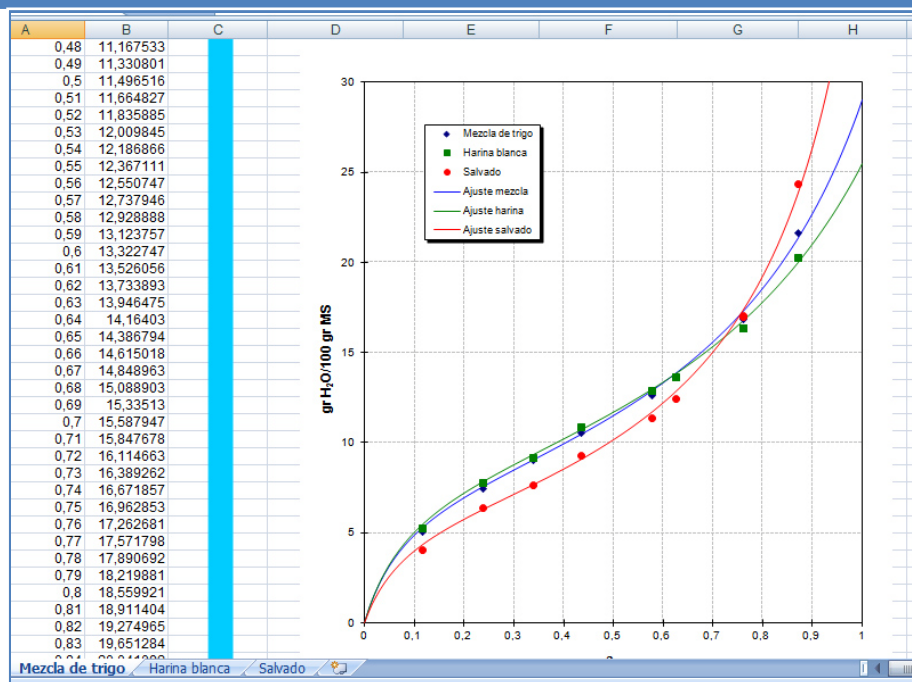
Esta forma es independiente de la densidad ($C^{1/n}$). Si además suponemos la existencia de un único centro primario de adsorción en la superficie unimolecular, es decir, $n = 1$, entonces podremos considerarla igualmente independiente de las fuerzas de atracción intermolecular, y Q representará la fuerza de atracción entre el alimento y las moléculas de agua relacionadas directamente con él, o lo que es lo mismo, el calor de adsorción o de desorción. Éste puede calcularse a partir de la ecuación [3.51] bien en condiciones isobáricas (manteniendo constante la presión de vapor del agua o a_w , ecuación [3.52]), bien en condiciones isostéricas (manteniendo constante el contenido en humedad m , ecuación [3.53]).

$$\ln m = \frac{Q}{nRT} \cdot \frac{1}{T} + \text{constante} \quad [3.52]$$

$$\ln\left(\frac{a_w}{1-a_w}\right) = \frac{-Q/2}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{constante} \quad [3.53]$$

La ecuación [3.53] nos permite, cuando disponemos de datos de sorción de humedad a varias temperaturas, obtener el calor isostérico neto de sorción (en adelante, q_{st}). De modo que mediante la representación lineal de $\ln[a_w/(1-a_w)]$ frente a $1/T$ obtenemos una línea recta con pendiente negativa igual a $(-q_{st}/2)/R$.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN



4.1. Humedad total y a_w de las muestras.

Previamente a la ejecución de los procedimientos isopiéstico-gravimétricos, se determinó el contenido inicial de humedad de las muestras por triplicado mediante deshidratación en horno a vacío a 100° C (AOAC, 1995); del mismo modo, se emplearon los dos métodos descritos en material y métodos para determinar la a_w nativa de las muestras, no encontrándose diferencias significativas entre los valores obtenidos por ambos. Los registros obtenidos se recogen en la Tabla 11.

Tabla 11. Contenidos en humedad (m en g H₂O/100 g MS) y a_w nativas propias de las diferentes muestras analizadas a las tres temperaturas de estudio:

<i>Muestras</i>	<i>m</i>	<i>a_w</i>		
		10° C	20° C	30° C
Harina integral	9,607	0,363	0,394	0,425
Harina blanca	11,407	0,483	0,506	0,519
Salvado hoja	8,132	0,362	0,394	0,415

Nótese que estos valores encuadran los tres alimentos origen de las muestras analizadas como *alimentos de humedad baja*, AHB (Vidal y Bornhardt, 1991), aunque buena parte de los productos alimenticios obtenidos a partir de estas materias primas se encuadran en el siguiente segmento (*alimentos de humedad intermedia*, AHI).

4.2. Isotermas de sorción de humedad.

A continuación se procedió a la obtención de las *isotermas de adsorción* de humedad mediante la aplicación del método isopiéstico-gravimétrico descrito anteriormente en la sección de material y métodos. Aunque los fenómenos de adsorción y desorción de humedad se producen simultáneamente en los alimentos, siempre existe un predominio de uno de ellos excepto que el sistema se encuentre en el equilibrio isopiéstico. En el diseño experimental de este trabajo nos hemos centrado en el estudio de la adsorción porque entendemos que en este tipo de materias primas reviste mayor interés que la desorción, ya que aunque existen algunos procesos tras los cuales el contenido hídrico global del alimento es inferior al de partida (y por tanto claramente dominados por la desorción), éstos son mucho menos frecuentes que los de adsorción.

Los alimentos analizados en el presente estudio tienen el mismo origen: la molturación del grano de trigo. Un dato importante a tener en cuenta es que durante la molienda del trigo para conseguir harina de panadería se pierde aproximadamente un 2,5% de humedad debido a la fricción y al calor (Sugden, 2003). Por otro lado, si consideramos que el grano frecuentemente necesita almacenarse durante periodos variables de tiempo antes de procesarse industrialmente, se entiende la práctica de desecar parcialmente el grano previamente a su almacenamiento en el silo para minimizar el riesgo de aparición de micotoxinas (Aldred *et al.*, 2008; Martín-Santos *et al.*, 2010), o evitar que se dañen las proteínas del gluten (Sugden, 2003), ya que las variaciones en los contenidos en gliadinas y gluteninas, debidos probablemente a fenómenos de agregación y cambios de solubilidad (González-Torralba *et al.*, 2013), tienen su significado en las características de las masas panarias resultantes. Ésta práctica, junto con algunos procesados industriales necesarios para la obtención de productos alimenticios muy diferenciados y diferentes a los estudiados (como por ejemplo, los cereales para desayuno), constituyen las únicas operaciones en las que la desorción de humedad es claramente protagonista. Por el contrario, es costumbre someter al trigo a diferentes operaciones de acondicionamiento previas a la molturación (operación de *temperado*), conducentes a que el grano sea sometido a la molienda con un grado de humedad tal que dé lugar a una harina con un 15,5-16% de humedad (Benedito, 2010), en las que predominan los fenómenos de adsorción. Además, si observamos los contenidos en humedad y las a_w nativas de los tres alimentos objeto del presente estudio, es fácil deducir que los procesos que predominarán en estos alimentos de forma espontánea serán los de adsorción.

Respecto a las condiciones ambientales de trabajo, el procedimiento experimental se aplicó a 10 °C, 20 °C y 30 °C. Se eligieron estas temperaturas porque representan fielmente las condiciones térmicas de almacenamiento que este tipo de materias primas experimentan en nuestras latitudes. El sentido de las experiencias, buscando la consecución del objetivo inicial de trazar las isothermas de adsorción de humedad, siempre fue dirigido de una temperatura superior a otra inferior.

En la Tabla 12 se relacionan los datos de contenido en humedad, una vez alcanzado el equilibrio isopiéstico, de las tres muestras analizadas, a las tres temperaturas. Los datos de contenido en humedad en el equilibrio presentados

representan la media de tres determinaciones. La desviación típica de cada punto experimental resultó muy similar para las tres muestras, y se encuentra en cualquier caso comprendida entre 0,02 como mínimo y 0,16 como máximo.

Tabla 12. Valores de humedad de equilibrio (m en g H₂O/100 g M.S.) de las muestras de *harina integral de trigo* (100% de extracción), *harina blanca* y *salvado* correspondientes a las actividades de agua (a_w) propias de los diferentes sorbatos a las tres temperaturas de estudio:

<i>Muestra</i>	$10 \pm 0,1$ ° C		$20 \pm 0,1$ ° C		$30 \pm 0,1$ ° C	
	a_w	m	a_w	m	a_w	m
<i>Harina integral (100% de extracción)</i>	0,113	5,1	0,113	4,8	0,113	4,5
	0,234	7,5	0,231	7	0,216	6,3
	0,335	9,1	0,331	8,7	0,324	8,2
	0,431	10,6	0,432	10,2	0,432	9,8
	0,574	12,7	0,544	12	0,514	11,1
	0,622	13,7	0,591	12,9	0,560	12,0
	0,757	16,9	0,725	15,7	0,691	14,8
	0,757	17,0	0,755	16,9	0,751	16,4
	0,868	21,7	0,851	20,7	0,836	19,5
<i>Harina blanca</i>	0,113	5,3	0,113	5,0	0,113	4,7
	0,234	7,8	0,231	7,3	0,216	6,6
	0,335	9,2	0,331	8,7	0,324	8,3
	0,431	10,9	0,432	10,6	0,432	10,2
	0,574	12,9	0,544	12,2	0,514	11,4
	0,622	13,7	0,591	13,0	0,560	12,2
	0,757	16,4	0,725	15,5	0,691	14,7
	0,757	16,4	0,755	16,4	0,751	16,0
	0,868	20,3	0,851	19,5	0,836	18,7
<i>Salvado</i>	0,113	4,1	0,113	3,8	0,113	3,5
	0,234	6,4	0,231	5,8	0,216	5,2
	0,335	7,7	0,331	7,3	0,324	6,8
	0,431	9,3	0,432	8,9	0,432	8,5
	0,574	11,4	0,544	10,6	0,514	9,8
	0,622	12,5	0,591	11,6	0,560	10,6
	0,757	17,0	0,725	15,3	0,691	14,2
	0,757	17,1	0,755	16,5	0,751	16,1
	0,868	24,4	0,851	22,7	0,836	21,0

A la vista de los datos obtenidos apreciamos la conveniencia de obtener una función de ajuste que nos permitiese obtener información a cualquier valor de a_w . De este modo, de la gran variedad existente de modelos matemáticos utilizados en alimentos (Tabla 5), se escogieron diez de ellos ampliamente contrastados en la literatura científica (Iglesias y Chirife, 1982; Boente *et al.*, 1996; Sanni *et al.*, 1997; Al-Muhtaseb *et al.*, 2002; Sandoval y Barreiro, 2002; Erbaş *et al.*, 2005; Abramovič y Klofutar, 2006), con la doble finalidad de aportar diversidad al estudio y detectar aquel que proporcione un mejor ajuste. Además, como se ha expuesto en el apartado de *Material y Métodos*, cada modelo matemático posee un rango de aplicabilidad concreto y más o menos definido (Al-Muhtaseb *et al.*, 2002), de modo que para conseguir cubrir la totalidad del espectro de a_w casi siempre es necesario ensayar varios modelos diferentes.

De los diez modelos ensayados, ocho (Bradley, Henderson, Oswin, Smith, Halsey, Kuhn, Iglesias y Chirife, y BET) se encuentran caracterizados por dos parámetros, mientras que los dos restantes (GAB y Caurie) son de tres parámetros. Como se ha podido comprobar en el apartado de *Material y Métodos*, se optó por la transformación matemática de algunos de ellos con la finalidad de lograr una representación gráfica adecuada.

A continuación se presentan los resultados obtenidos tras la aplicación de cada uno de los diez modelos matemáticos estudiados. Para cada modelo se presentan las representaciones gráficas de las isothermas de sorción de humedad de las tres muestras estudiadas (Figuras desde la 37 a 69), seguidas de los correspondientes parámetros estadísticos que caracterizan cada función de ajuste, los pertinentes estimadores de error (coeficientes de determinación r^2 como norma general, y R^2 para el modelo de GAB), los parámetros termodinámicos característicos del modelo (entre los que se encuentran el *valor monocapa* y la *constante energética* para el modelo de BET, el *valor monocapa*, la *constante de Guggenheim* y el *factor de corrección* para el de GAB, y los distintos parámetros y límites que maneja el modelo de Caurie), y el *error cuadrático medio porcentual* (%RMS) como indicador de la calidad del ajuste practicado (Tablas desde la 13 hasta la 22), aunque en ocasiones se ha empleado simultáneamente el *porcentaje de la desviación media relativa* (%E).

4.2.1. Ecuación de Bradley.

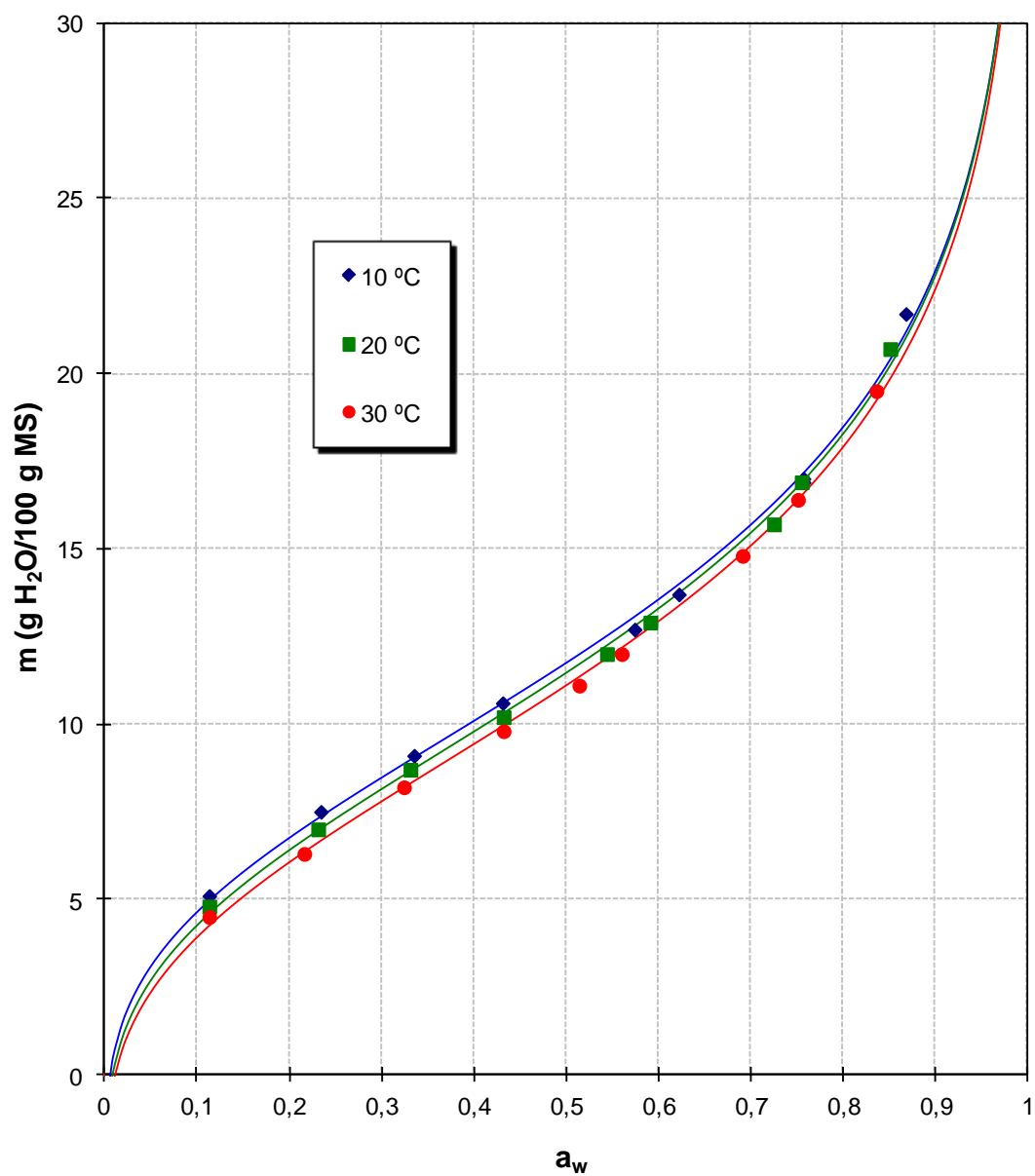


Figura 37. Isotermas de adsorción de humedad a tres temperaturas de *harina integral de trigo* obtenidas aplicando la ecuación de **Bradley**.

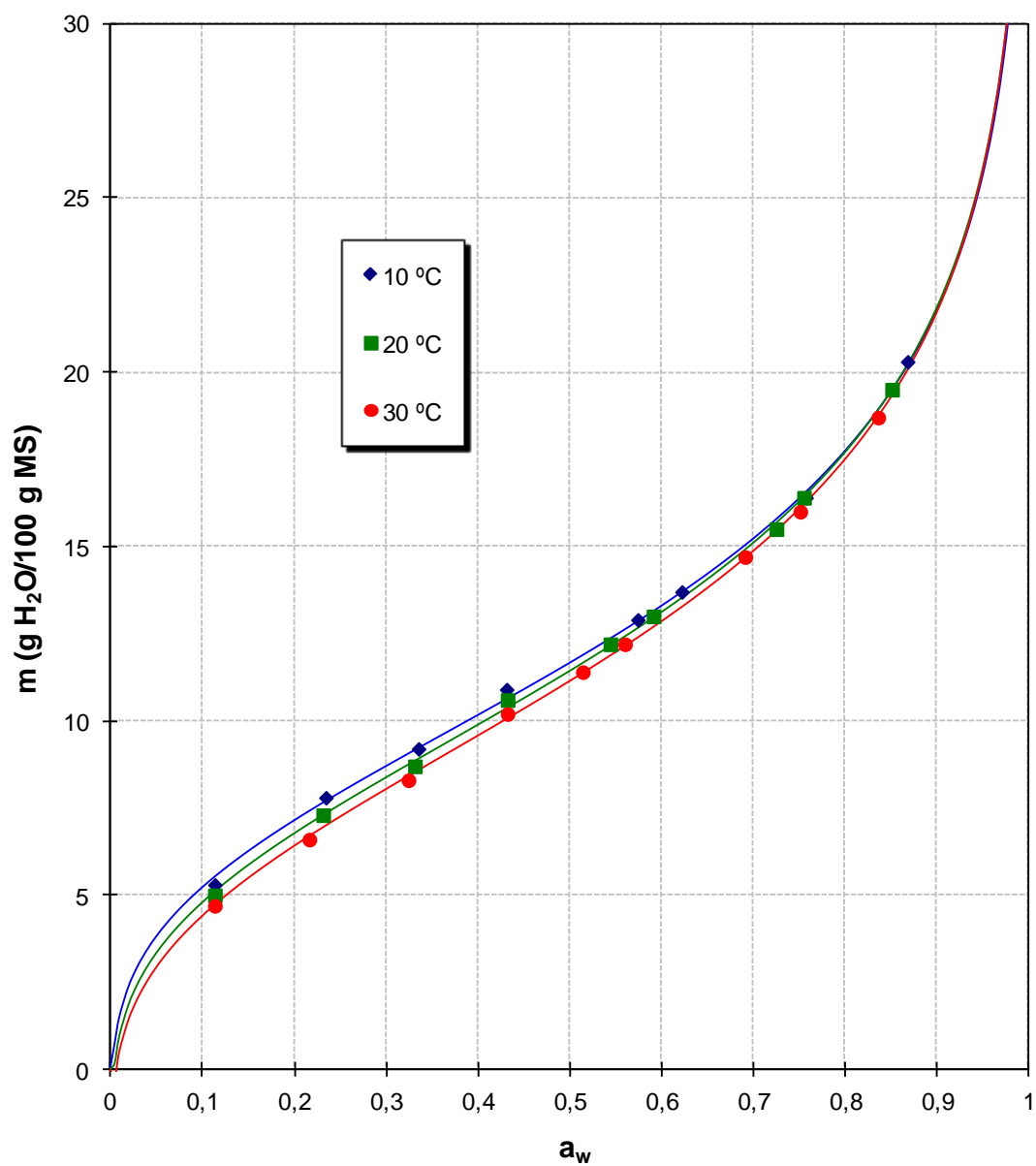


Figura 38. Isotermas de adsorción de humedad a tres temperaturas de *harina blanca de trigo* obtenidas aplicando la ecuación de **Bradley**.

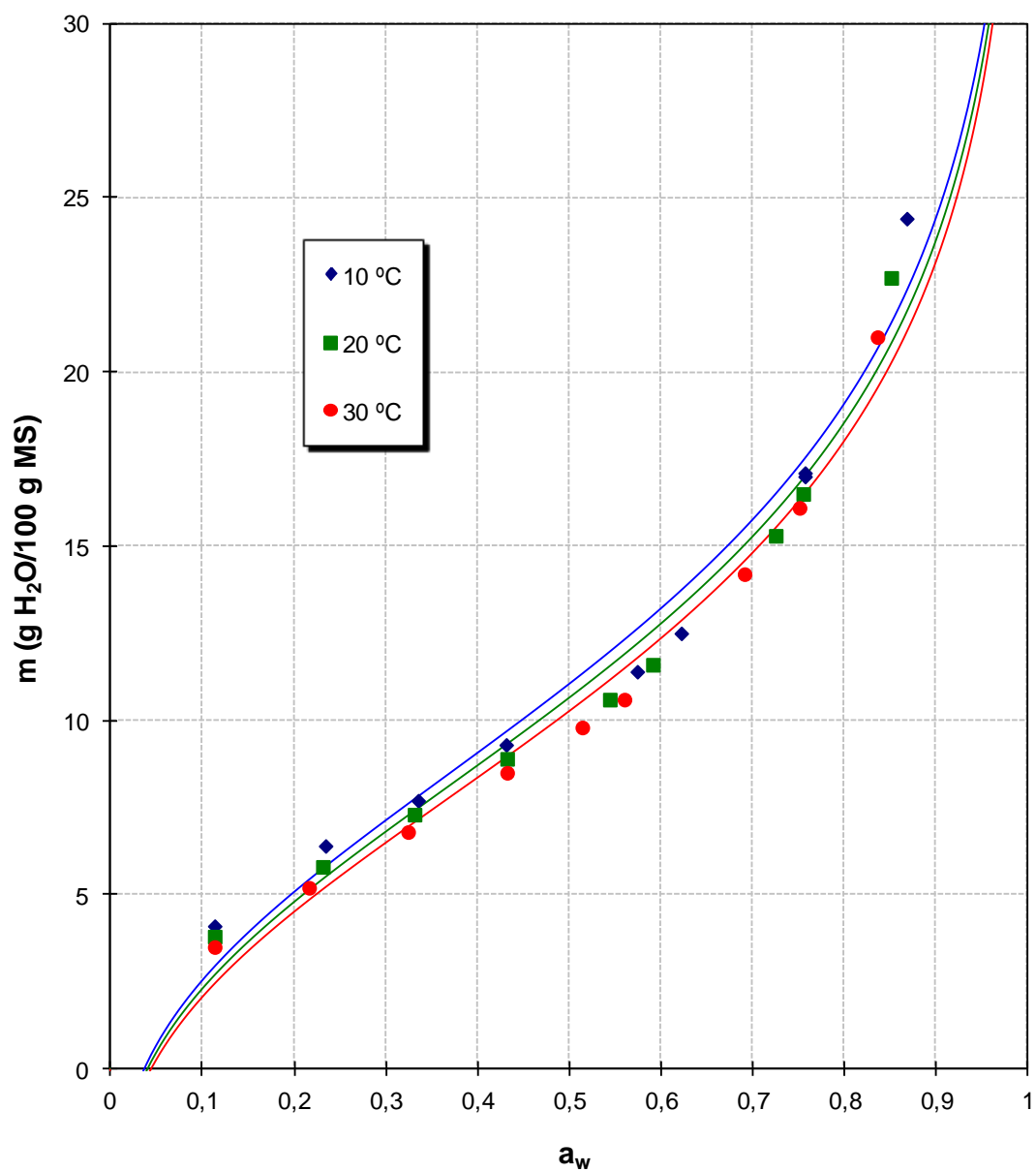


Figura 39. Isotermas de adsorción de humedad a tres temperaturas de *salvado de trigo* obtenidas aplicando la ecuación de **Bradley**.

Tabla 13. Coeficientes y parámetros del modelo de *Bradley* (ecuaciones 3.1 y 3.2), y sus correspondientes estimadores de error (coeficiente de determinación r^2) y de calidad del ajuste practicado (%RMS).

<i>Muestra</i>	<i>Parámetro</i>	10° C	20° C	30° C
Harina integral	<i>a</i>	9,5524	9,2372	8,8861
	<i>b</i>	-5,9315	-6,0199	-6,0062
	r^2	0,9971	0,9974	0,9986
	<i>A</i>	0,1998	0,2156	0,2278
	<i>B</i>	0,8449	0,8469	0,8466
	%RMS	2,03	2,30	2,45
Harina blanca	<i>a</i>	9,6950	9,3915	9,0726
	<i>b</i>	-5,3696	-5,5319	-5,6137
	r^2	0,9989	0,9993	0,9997
	<i>A</i>	0,1644	0,1831	0,1987
	<i>B</i>	0,8301	0,8346	0,8368
	%RMS	1,72	1,14	0,80
Salvado hoja	<i>a</i>	8,4429	8,0752	7,7682
	<i>b</i>	-7,1009	-6,9680	-6,8454
	r^2	0,9701	0,9726	0,9792
	<i>A</i>	0,3045	0,3138	0,3215
	<i>B</i>	0,8686	0,8663	0,8641
	%RMS	11,80	11,71	11,55

4.2.2. Ecuación de Henderson.

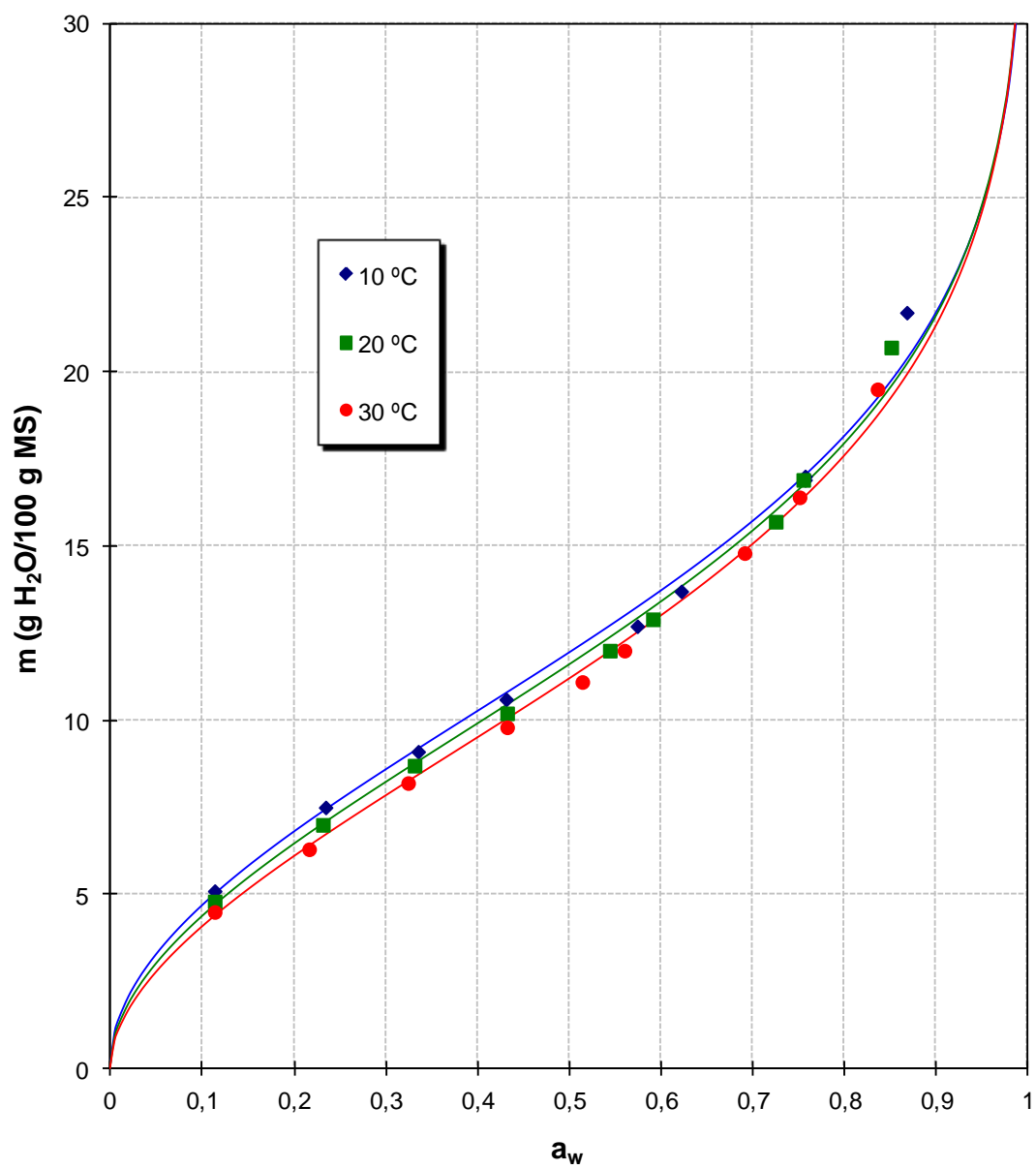


Figura 40. Isotermas de adsorción de humedad a tres temperaturas de *harina integral de trigo* obtenidas aplicando la ecuación de Henderson.

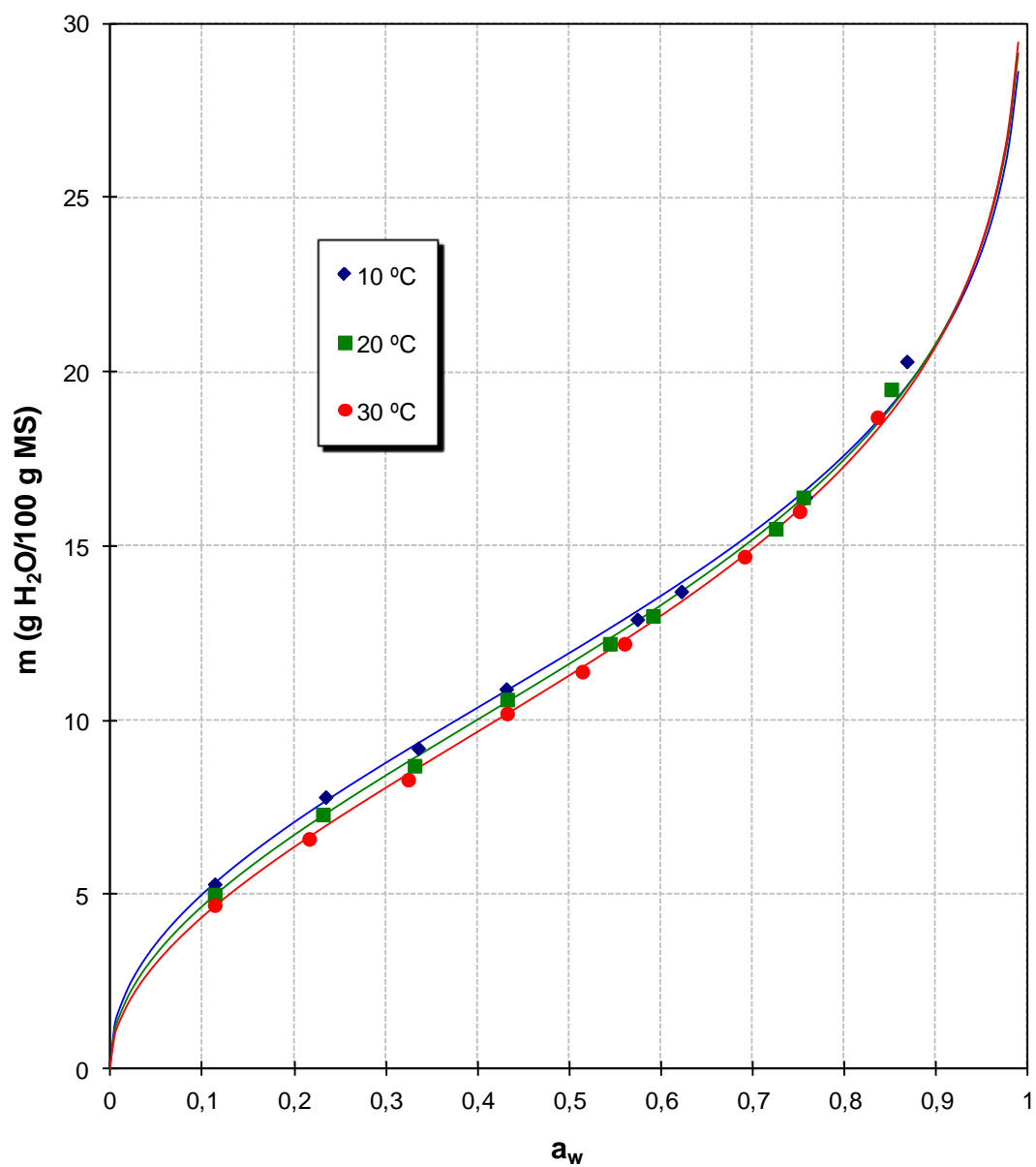


Figura 41. Isotermas de adsorción de humedad a tres temperaturas de *harina blanca de trigo* obtenidas aplicando la ecuación de **Henderson**.

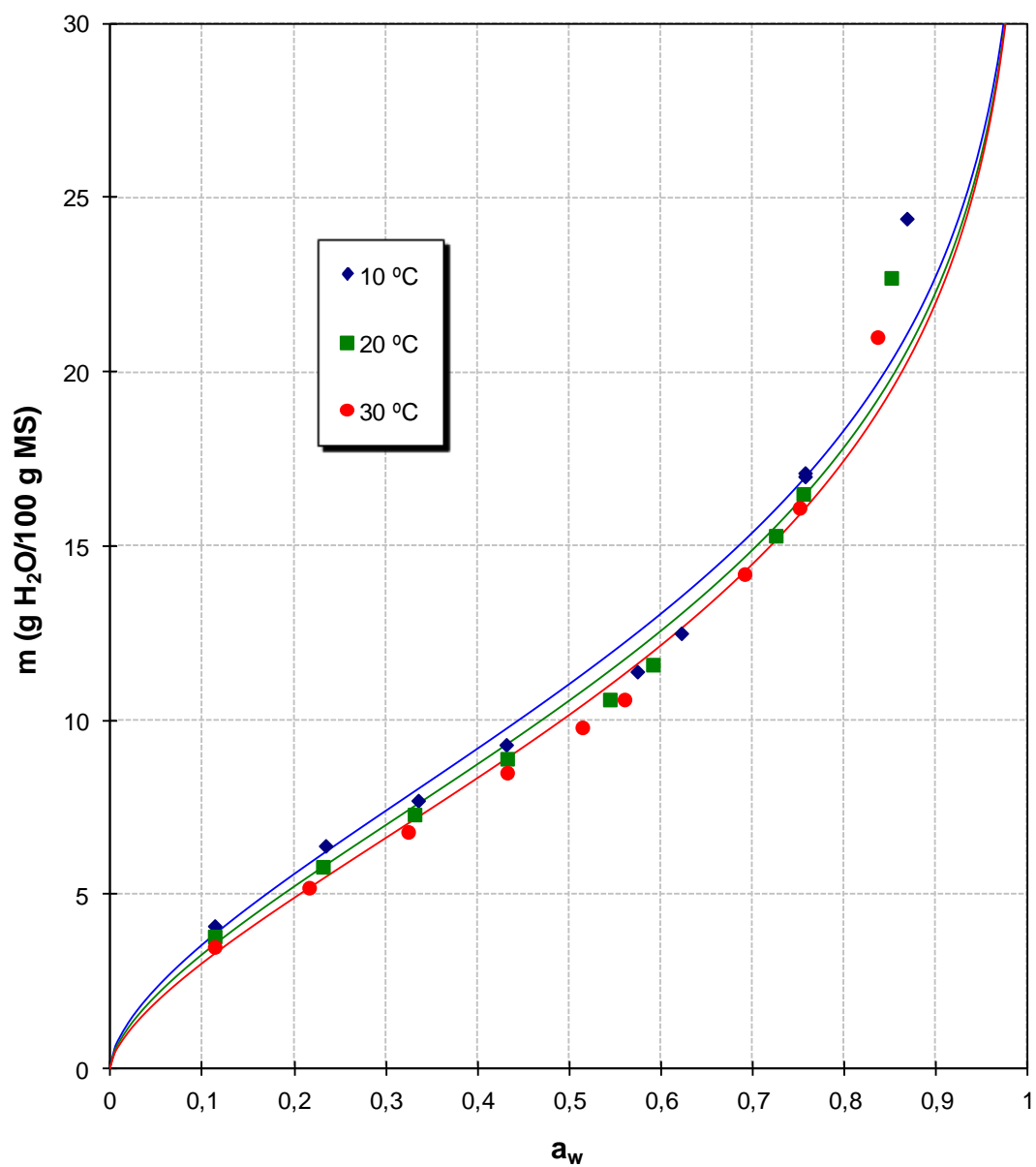


Figura 42. Isotermas de adsorción de humedad a tres temperaturas de *salvado de trigo* obtenidas aplicando la ecuación de **Henderson**.

Tabla 14. Coeficientes y parámetros del modelo de *Henderson* (ecuaciones 3.3 y 3.5), y sus correspondientes estimadores de error (coeficiente de determinación r^2) y de calidad del ajuste practicado (%RMS).

<i>Muestra</i>	<i>Parámetro</i>	10° C	20° C	30° C
Harina integral	<i>A</i>	2,6612	2,6394	2,6104
	<i>B</i>	0,4977	0,5185	0,5373
	r^2	0,9953	0,9962	0,9973
	<i>A</i>	210,0473	162,4551	128,8442
	<i>B</i>	2,0093	1,9286	2,2753
	%E	2,22	2,14	1,88
	%RMS	2,91	2,64	2,28
Harina blanca	<i>A</i>	2,6468	2,6297	2,6080
	<i>B</i>	0,4627	0,4863	0,5074
	r^2	0,9981	0,9987	0,9993
	<i>A</i>	305,1300	222,9784	170,7443
	<i>B</i>	2,1614	2,0562	1,9709
	%E	1,45	1,27	0,87
	%RMS	1,72	1,47	1,08
Salvado hoja	<i>A</i>	2,6217	2,5841	2,5521
	<i>B</i>	0,6030	0,6229	0,6648
	r^2	0,9812	0,9853	0,9892
	<i>A</i>	77,3124	63,3214	52,3543
	<i>B</i>	1,6584	1,6023	1,5509
	%E	5,69	4,89	4,43
	%RMS	7,02	6,18	5,45

4.2.3. Ecuación de Oswin.

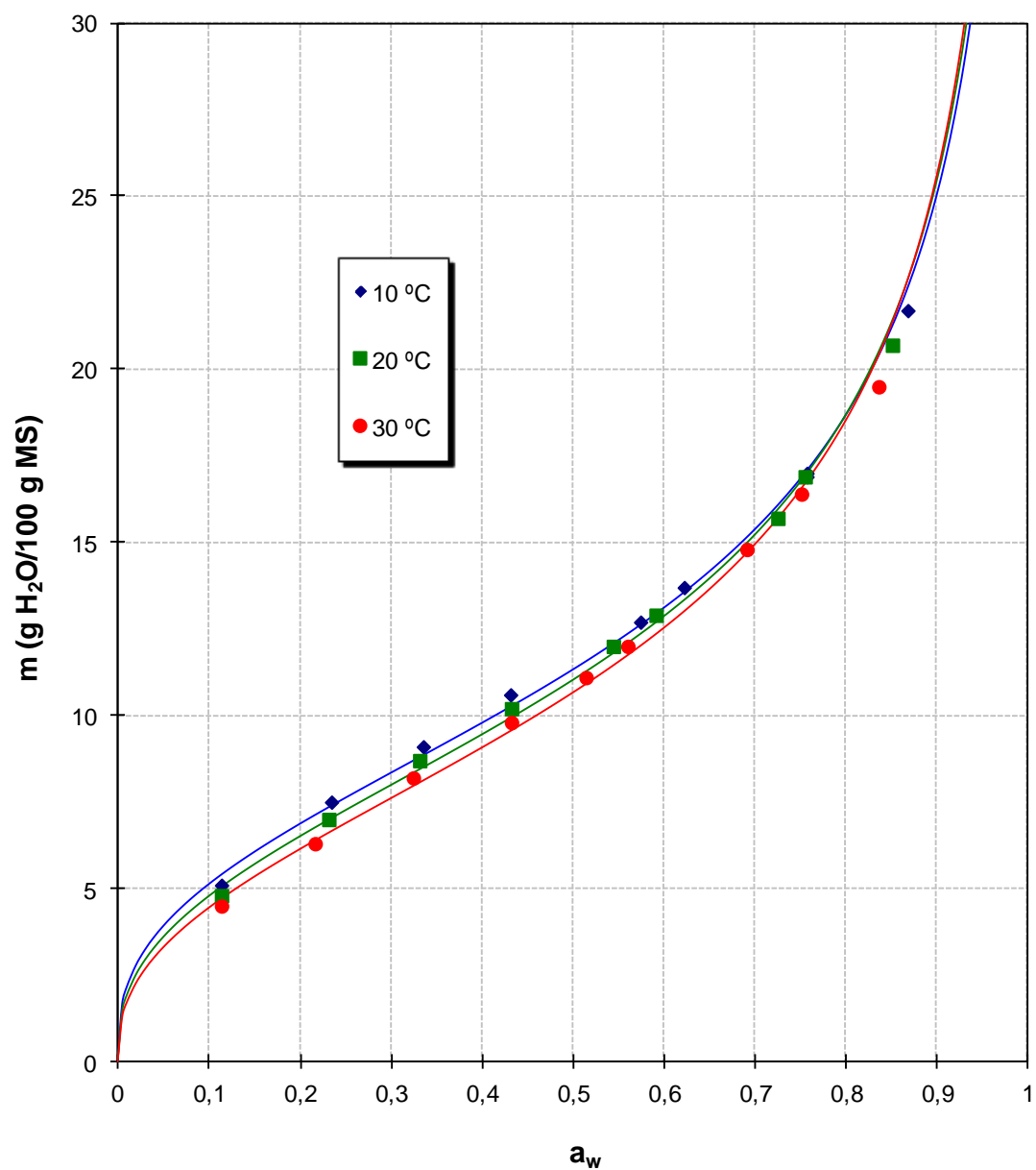


Figura 43. Isotermas de adsorción de humedad a tres temperaturas de *harina integral de trigo* obtenidas aplicando la ecuación de Oswin.

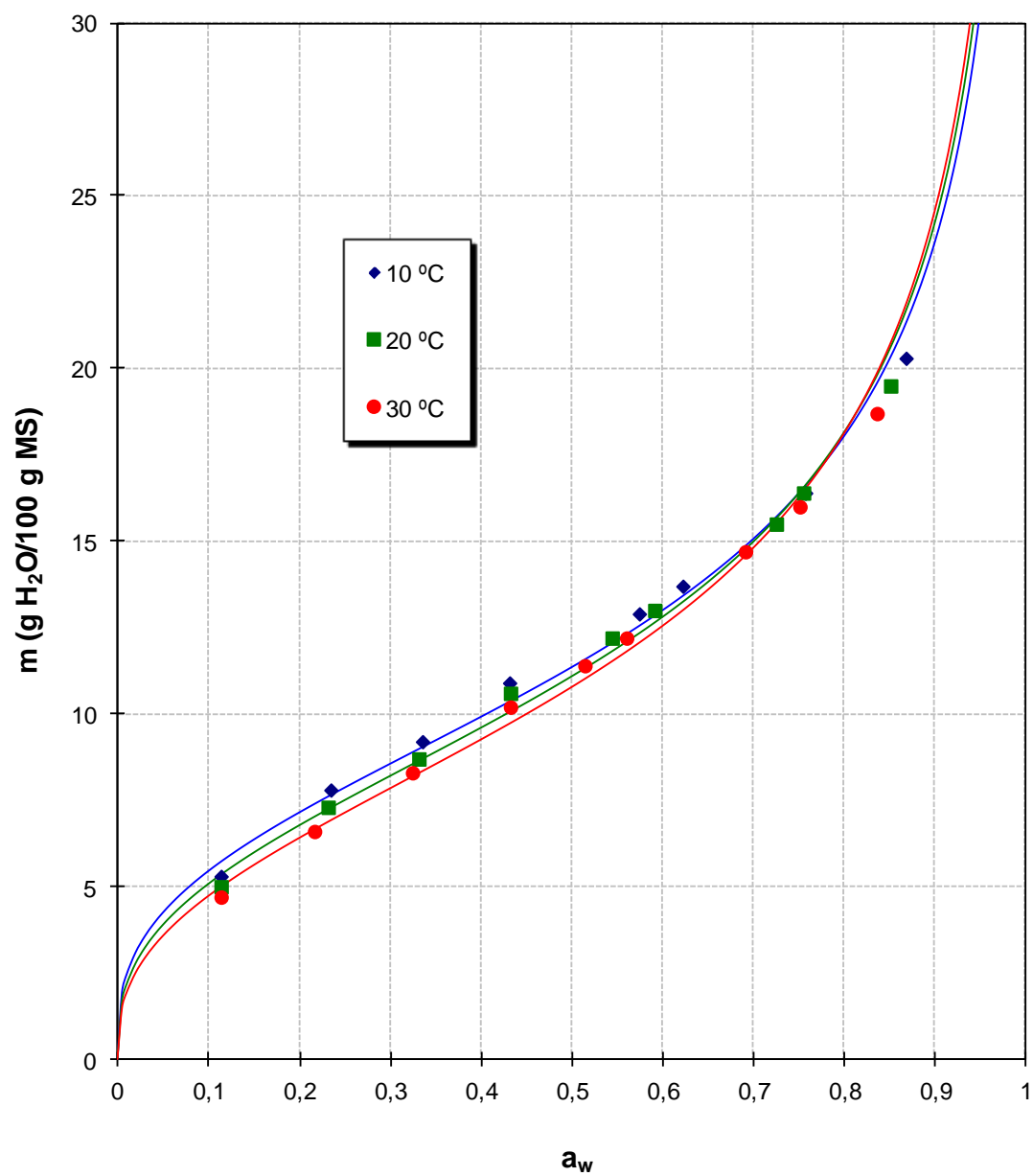


Figura 44. Isotermas de adsorción de humedad a tres temperaturas de *harina blanca de trigo* obtenidas aplicando la ecuación de Oswin.

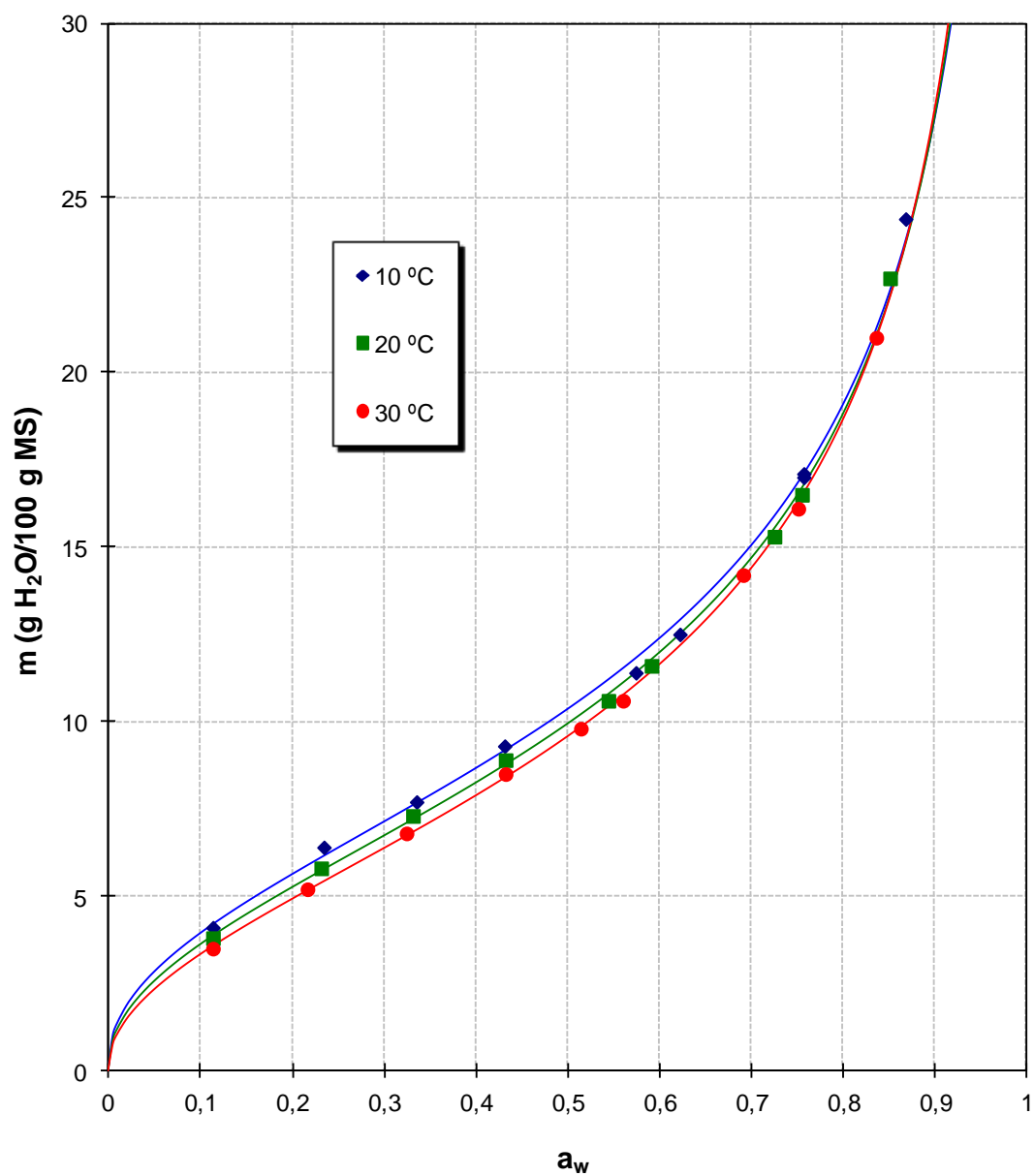


Figura 45. Isotermas de adsorción de humedad a tres temperaturas de *salvado de trigo* obtenidas aplicando la ecuación de **Oswin**.

Tabla 15. Coeficientes y parámetros del modelo de *Oswin* (ecuación 3.6), y sus correspondientes estimadores de error (coeficiente de determinación r^2) y de calidad del ajuste practicado (%*RMS*).

<i>Muestra</i>	<i>Parámetro</i>	10° C	20° C	30° C
Harina integral	$a=A$	11,3238	11,0228	10,6549
	$b=B$	0,3609	0,3806	0,3985
	r^2	0,9962	0,9966	0,9964
	% <i>RMS</i>	2,67	2,57	2,69
Harina blanca	$a=A$	11,3481	11,0798	10,7736
	$b=B$	0,3342	0,3557	0,3752
	r^2	0,9910	0,9919	0,9923
	% <i>RMS</i>	3,81	3,69	3,71
Salvado hoja	$a=A$	10,3553	9,9378	9,5728
	$b=B$	0,4408	0,4603	0,4810
	r^2	0,9978	0,9991	0,9996
	% <i>RMS</i>	2,42	1,59	1,06

4.2.4. Ecuación de Smith.

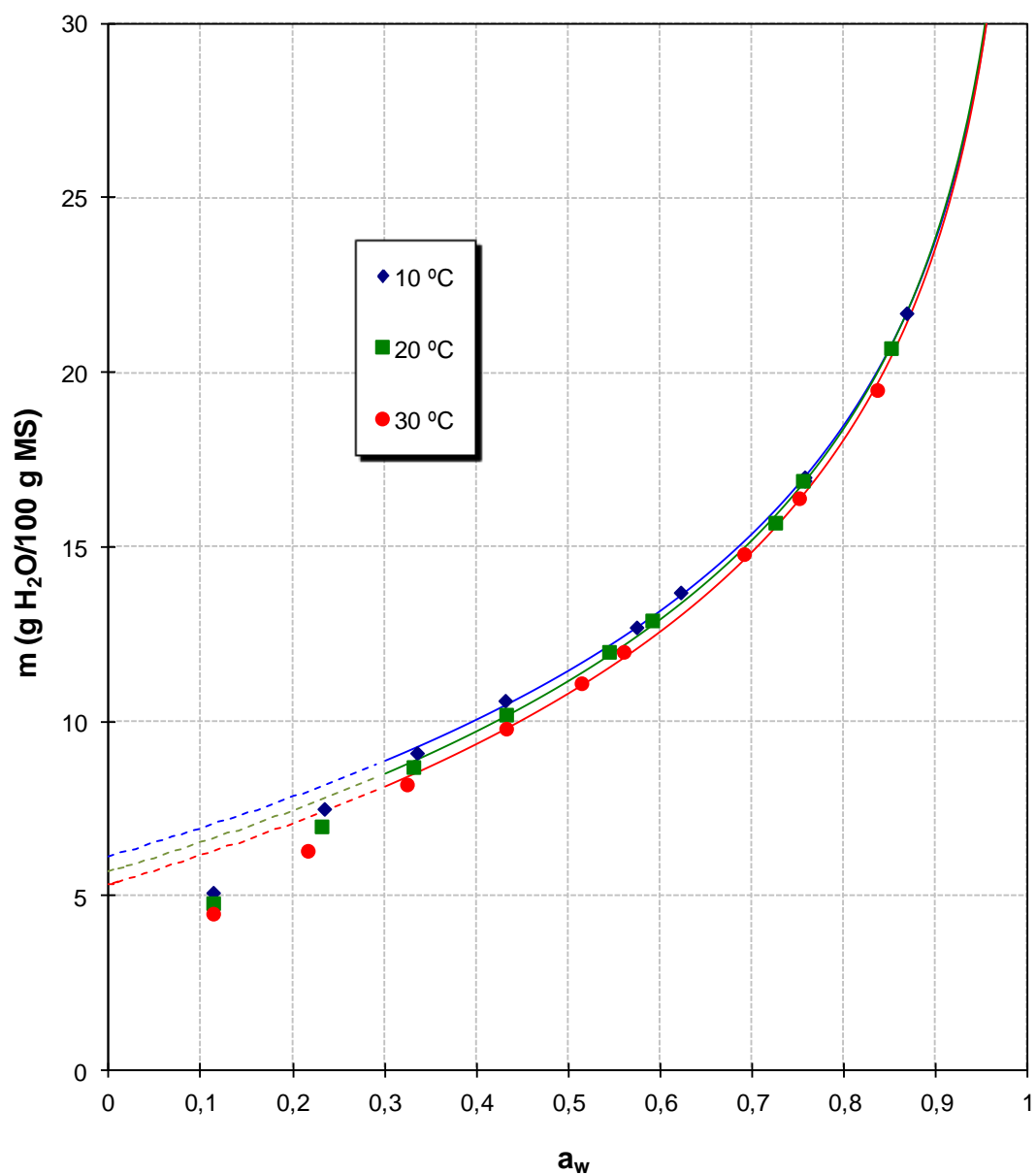


Figura 46. Isotermas de adsorción de humedad a tres temperaturas de *harina integral de trigo* obtenidas aplicando la ecuación de Smith ($a_w > 0,3$).

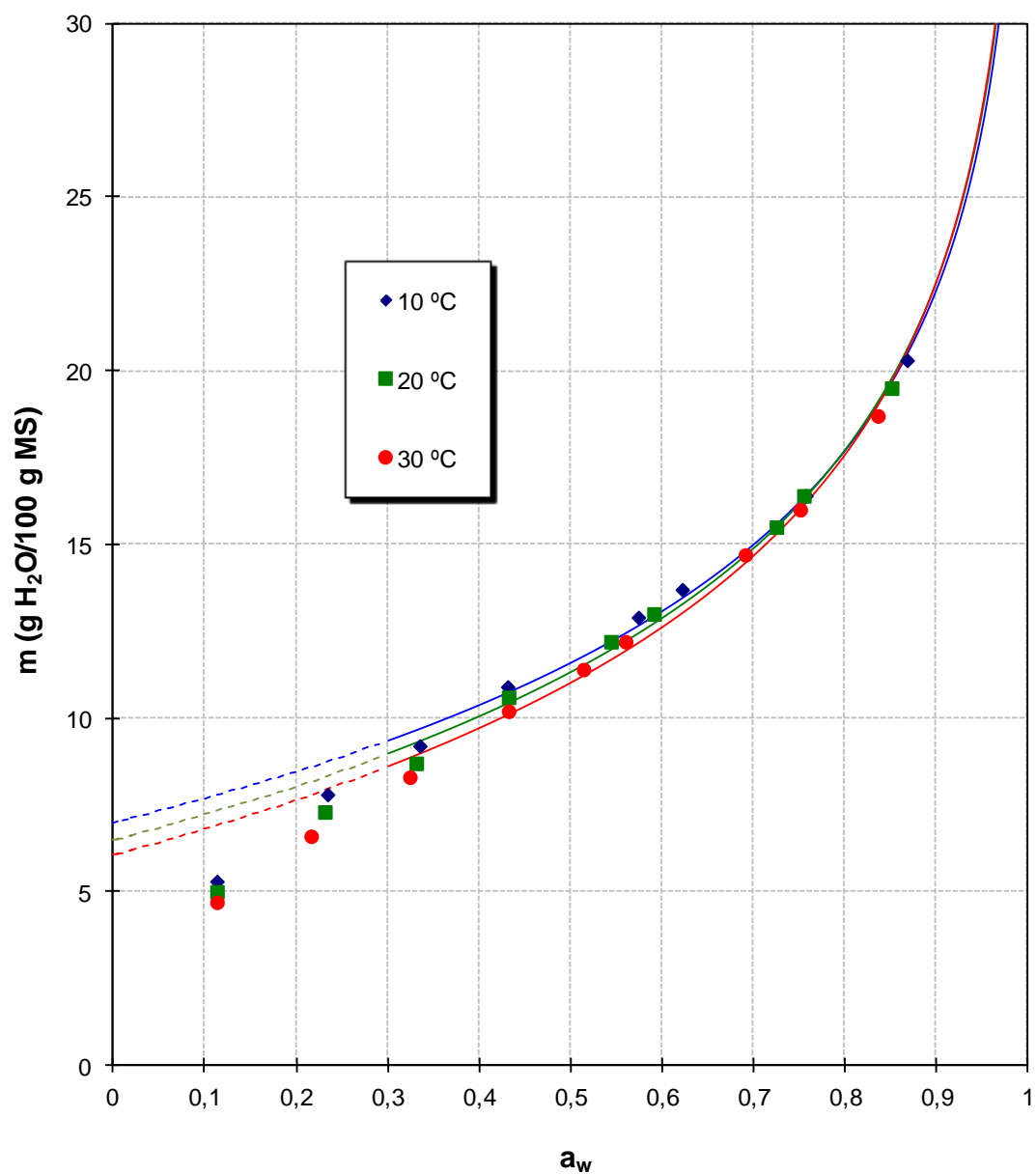


Figura 47. Isotermas de adsorción de humedad a tres temperaturas de *harina blanca de trigo* obtenidas aplicando la ecuación de **Smith** ($a_w > 0,3$).

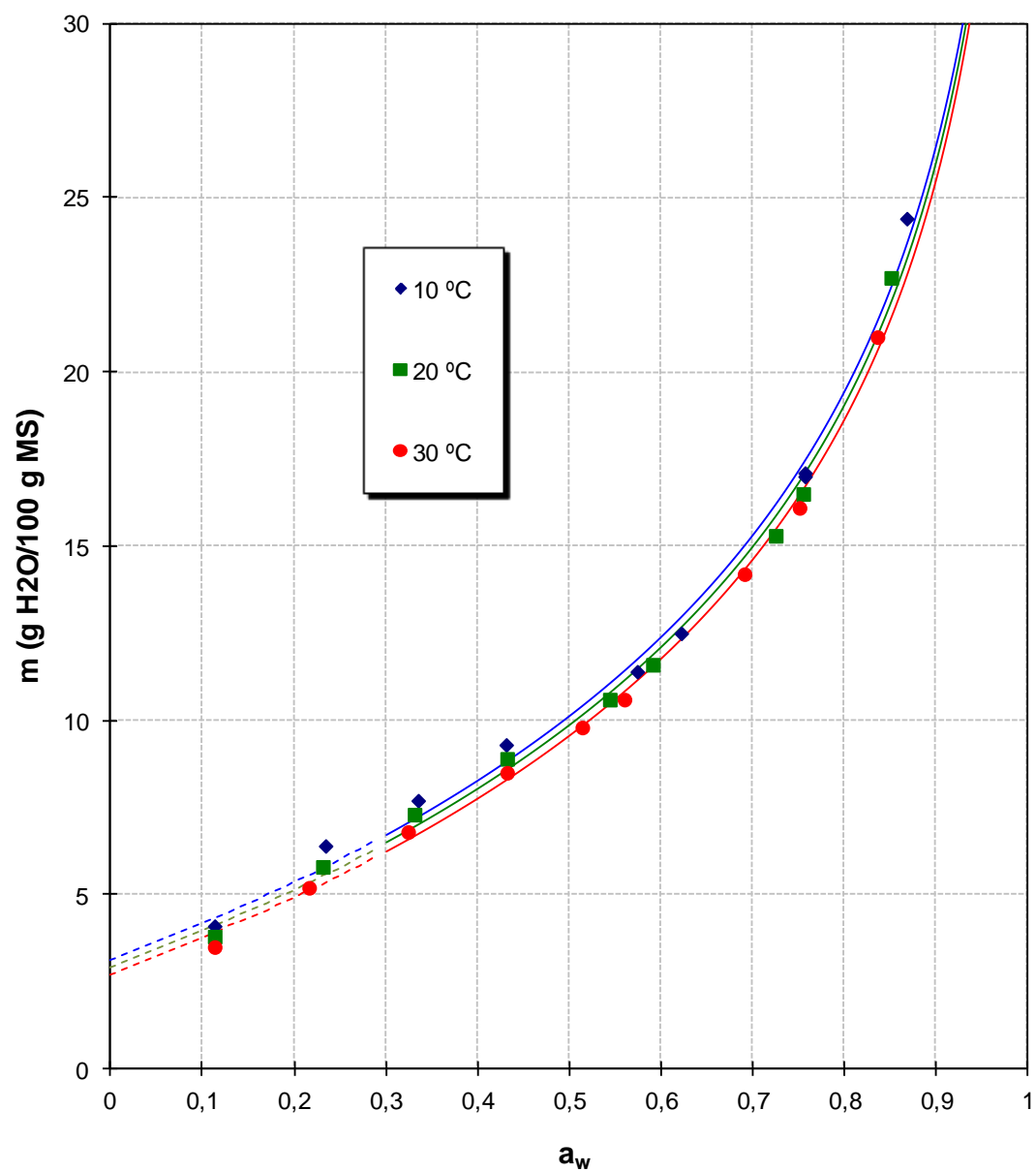


Figura 48. Isotermas de adsorción de humedad a tres temperaturas de *salvado de trigo* obtenidas aplicando la ecuación de **Smith** ($a_w > 0,3$).

Tabla 16. Coeficientes y parámetros del modelo de *Smith* (ecuación 3.7), y sus correspondientes estimadores de error (coeficiente de determinación r^2) y de calidad del ajuste practicado (%RMS).

<i>Muestra</i>	<i>Parámetro</i>	10° C	20° C	30° C
Harina integral	$a=A$	6,1268	5,6912	5,3172
	$b=B$	-7,6855	-7,9001	-7,9420
	r^2	0,9994	0,9989	0,9986
	%RMS	0,91	1,05	1,29
Harina blanca	$a=A$	6,9698	6,4737	6,0454
	$b=B$	-6,6661	-6,9789	-7,1566
	r^2	0,9951	0,9928	0,9927
	%RMS	2,33	2,89	2,88
Salvado hoja	$a=A$	3,0986	2,8990	2,7147
	$b=B$	-10,1550	-10,0172	-9,8944
	r^2	0,9914	0,9917	0,9969
	%RMS	3,92	3,36	2,06

4.2.5. Ecuación de Halsey.

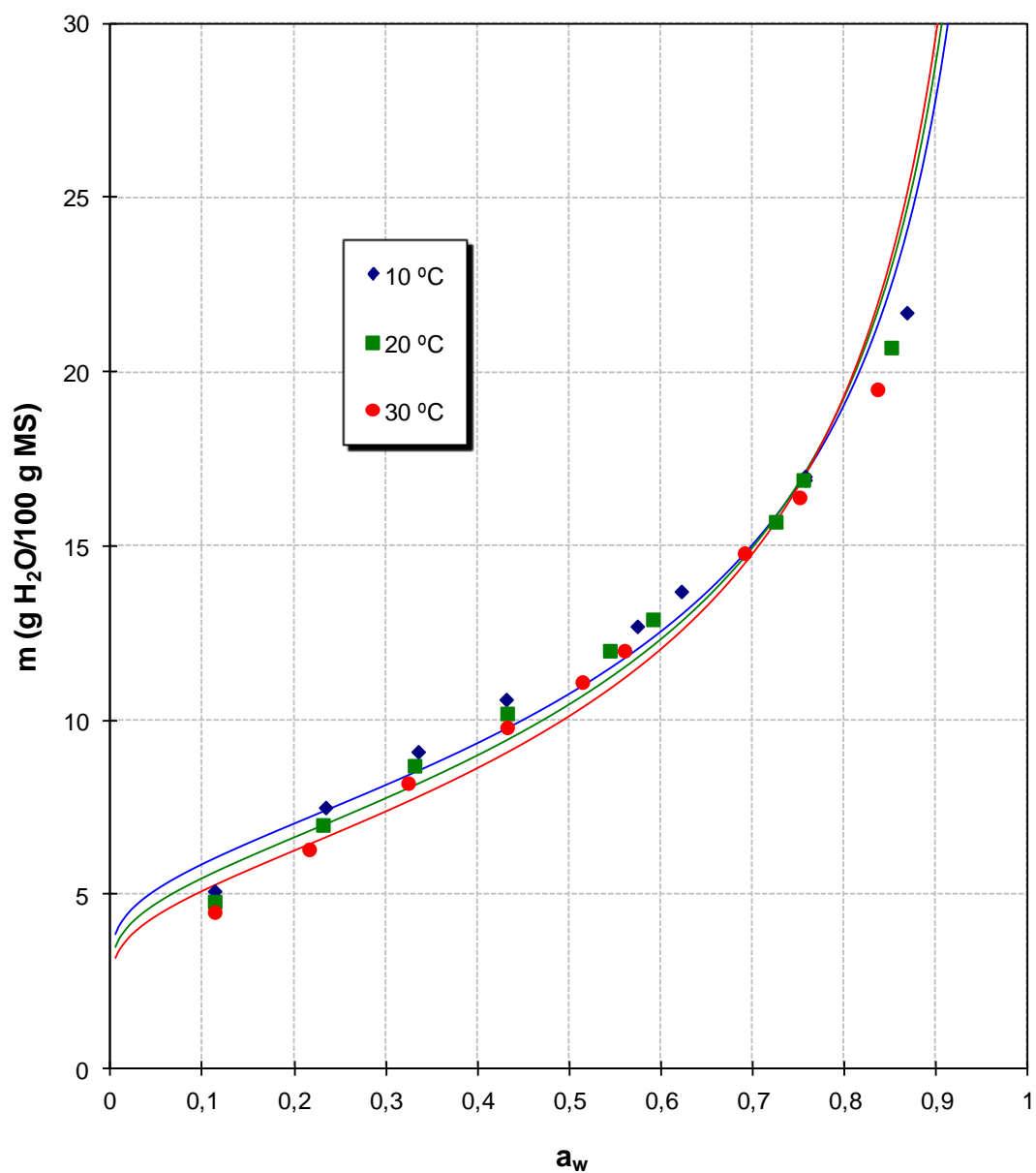


Figura 49. Isotermas de adsorción de humedad a tres temperaturas de *harina integral de trigo* obtenidas aplicando la ecuación de Halsey.

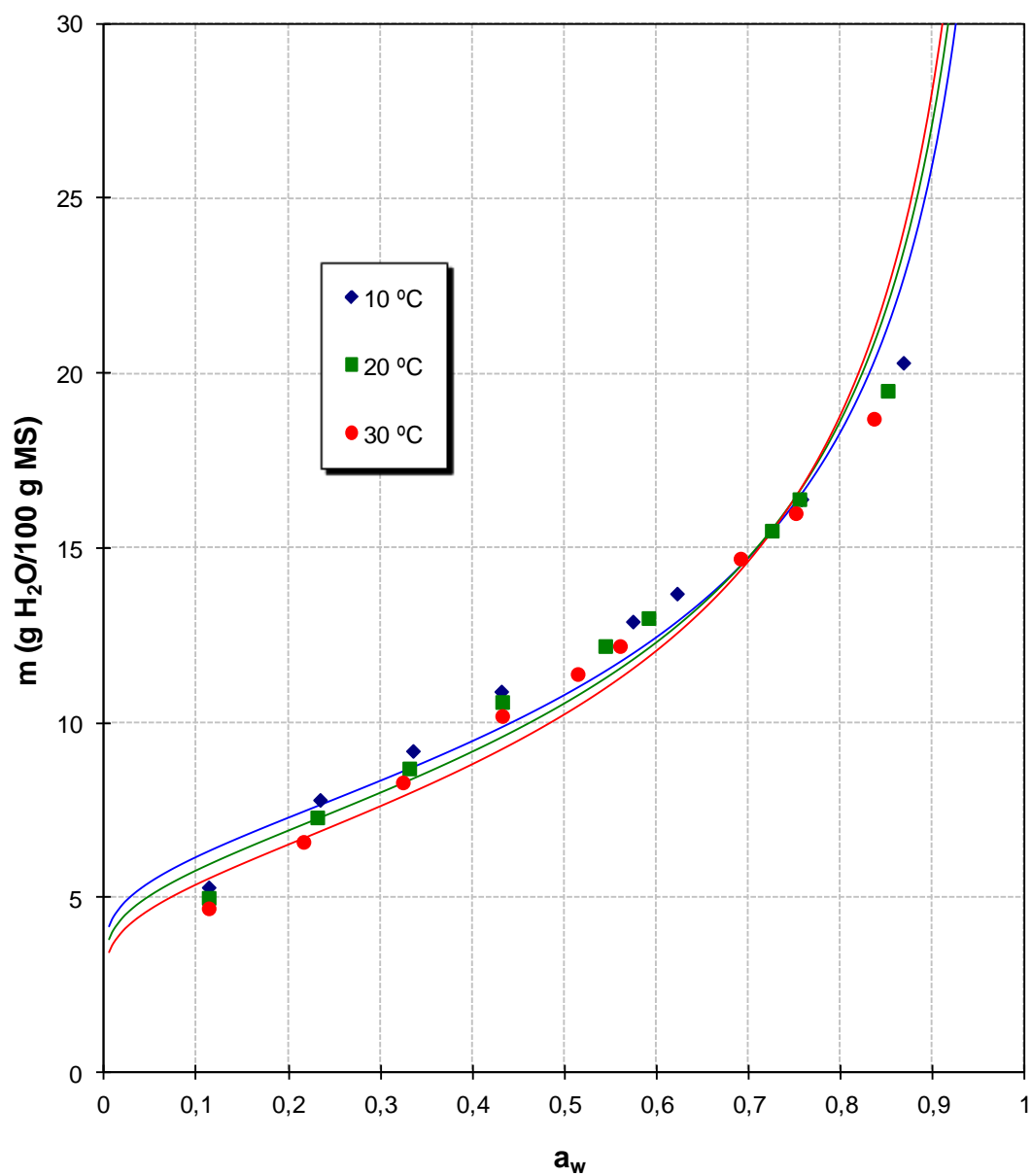


Figura 50. Isotermas de adsorción de humedad a tres temperaturas de *harina blanca de trigo* obtenidas aplicando la ecuación de **Halsey**.

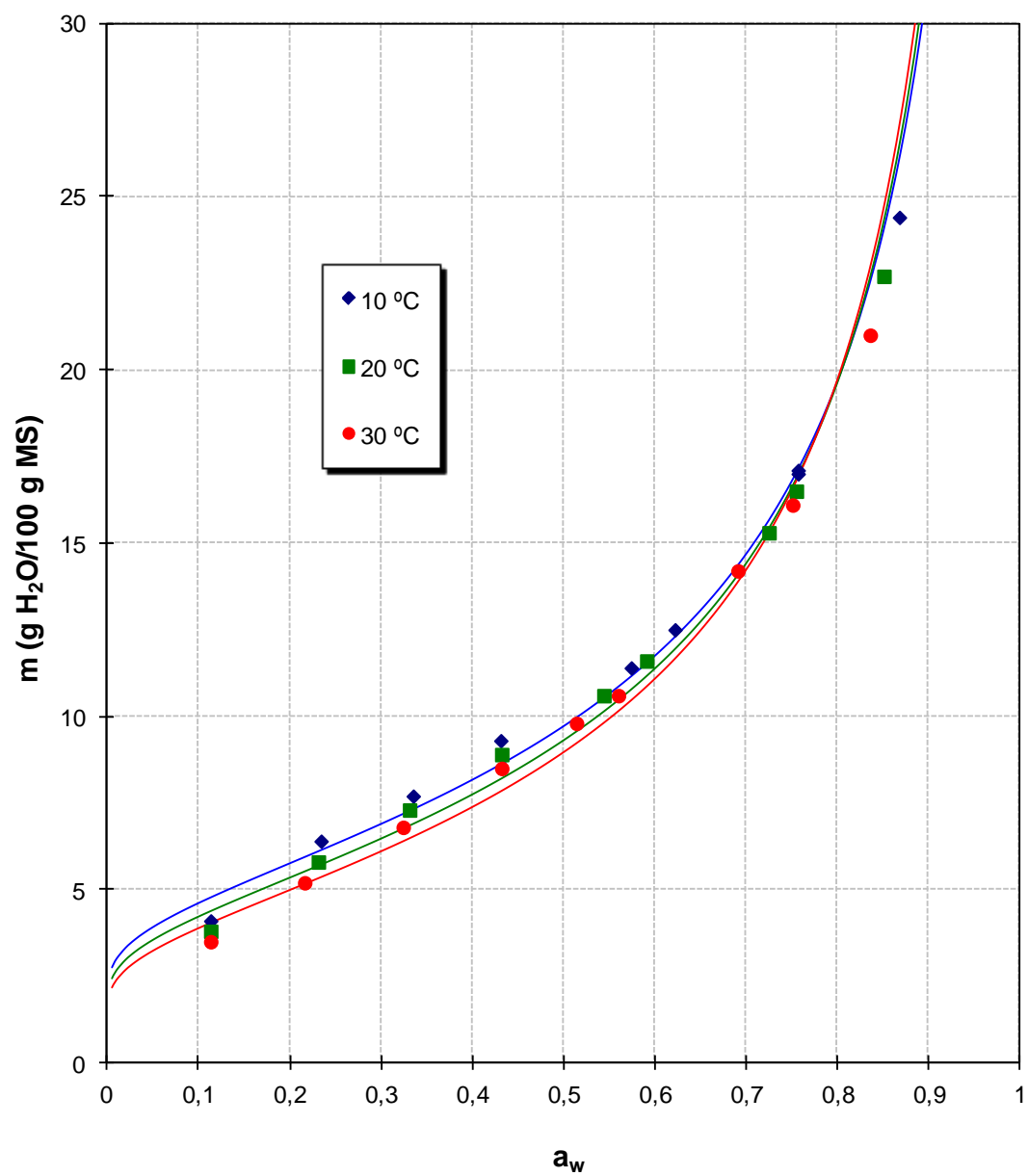


Figura 51. Isotermas de adsorción de humedad a tres temperaturas de *salvado de trigo* obtenidas aplicando la ecuación de **Halsey**.

Tabla 17. Coeficientes y parámetros del modelo de *Halsey* (ecuaciones 3.8, 3.9 y 3.10), y sus correspondientes estimadores de error (coeficiente de determinación r^2) y de calidad del ajuste practicado (%RMS).

<i>Muestra</i>	<i>Parámetro</i>	10° C	20° C	30° C
Harina integral	<i>a</i>	2.1886	2.1496	2.1039
	<i>b</i>	-0.5052	-0.5391	-0.5709
	r^2	0.9668	0.9672	0.9664
	<i>A</i>	0.0131	0.0185	0.0251
	<i>B</i>	-1.9796	-1.8550	-1.7516
	%RMS	8.14	8.17	8.40
Harina blanca	<i>a</i>	2.2095	2.1720	2.1311
	<i>b</i>	-0.4657	-0.5019	-0.5356
	r^2	0.9536	0.9552	0.9557
	<i>A</i>	0.0087	0.0132	0.0187
	<i>B</i>	-2.1471	-1.9925	-1.8671
	%RMS	8.95	8.95	9.11
Salvado hoja	<i>a</i>	2.0438	1.9912	1.9406
	<i>b</i>	-0.6220	-0.6568	-0.6935
	r^2	0.9845	0.9839	0.9821
	<i>A</i>	0.0374	0.0482	0.0609
	<i>B</i>	-1.6076	-1.5225	-1.4419
	%RMS	6.77	6.87	7.39

4.2.6. Ecuación de Kuhn.

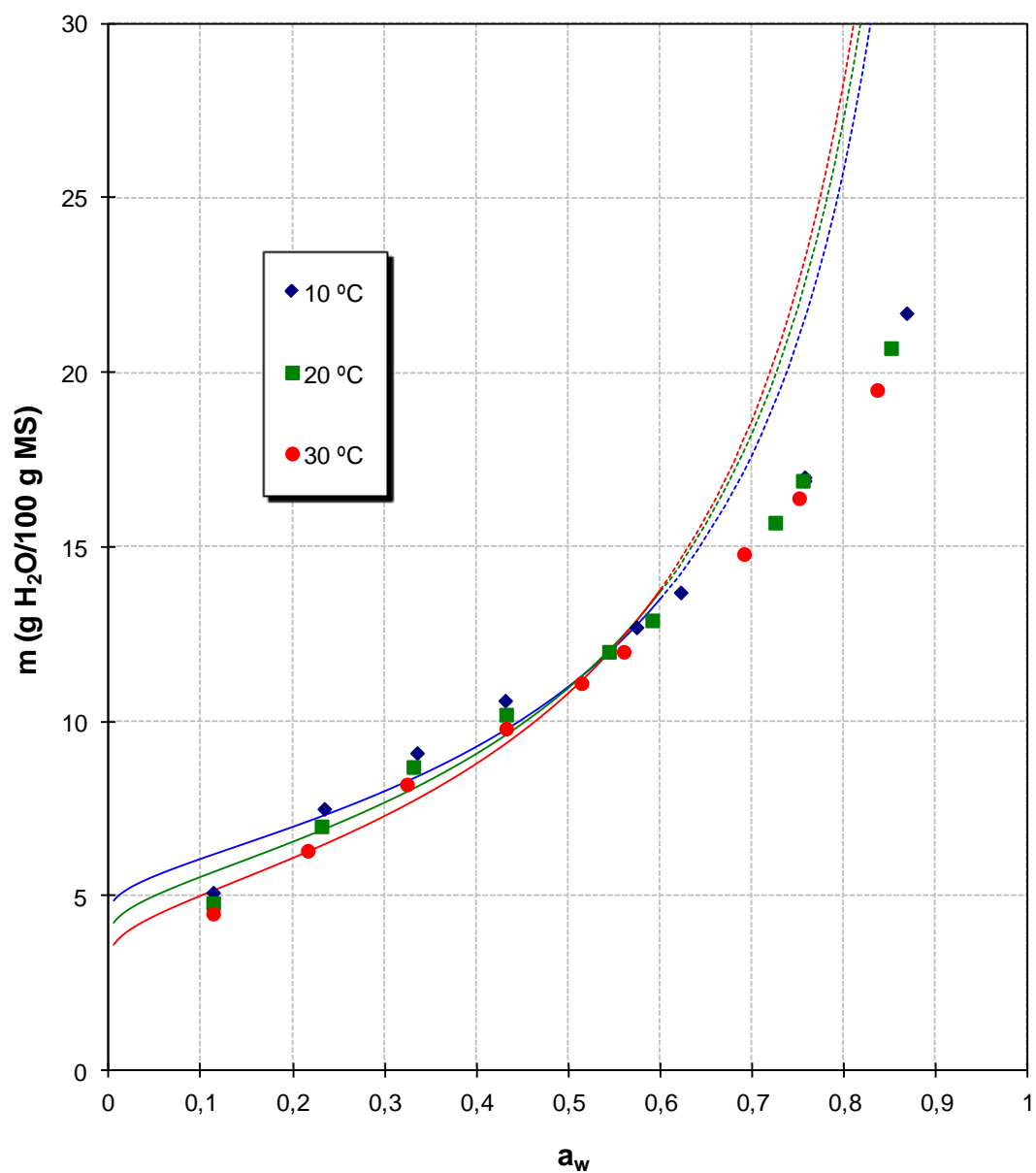


Figura 52. Isotermas de adsorción de humedad a tres temperaturas de *harina integral de trigo* obtenidas aplicando la ecuación de Kuhn ($a_w < 0,60$).

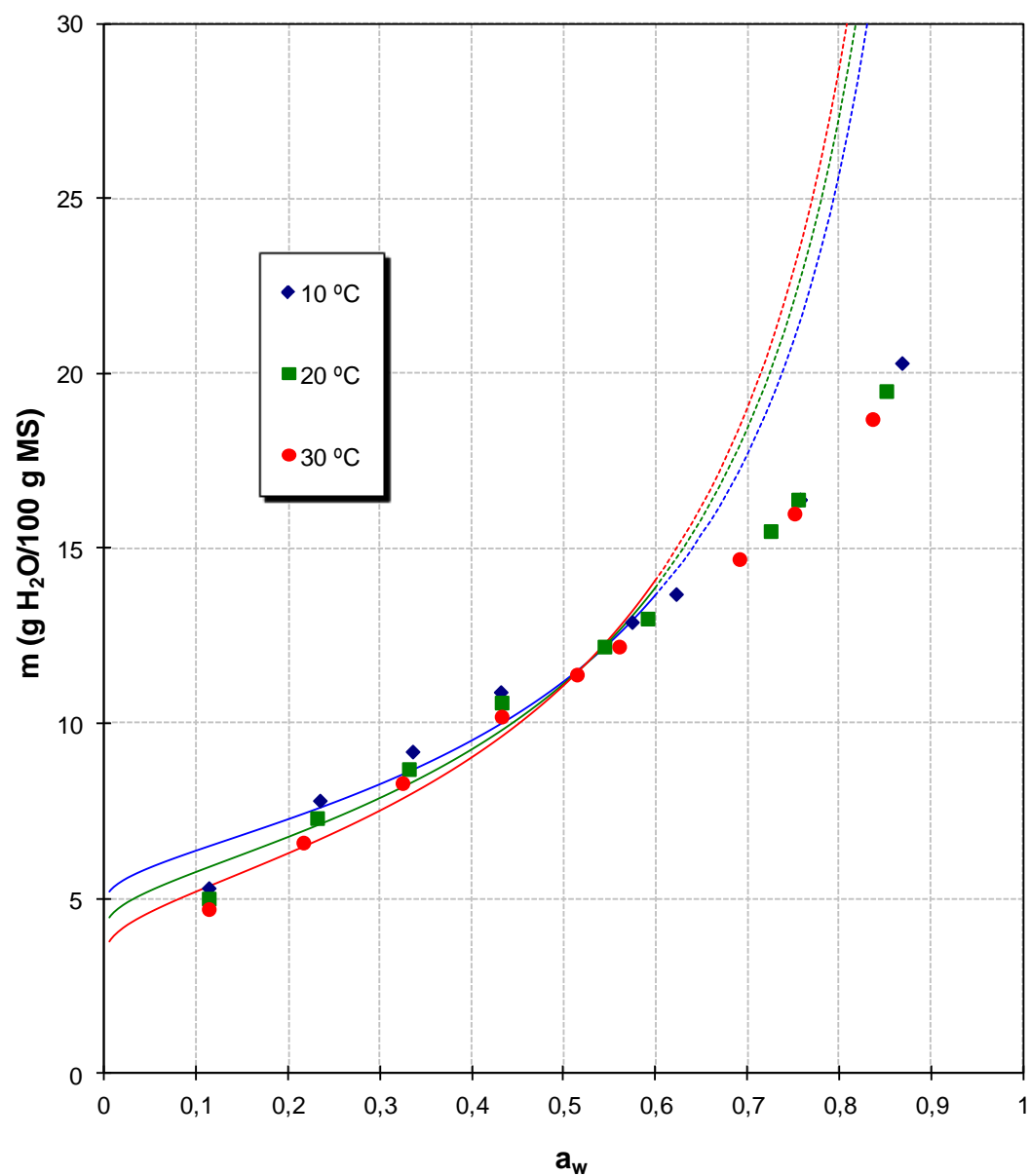


Figura 53. Isothermas de adsorción de humedad a tres temperaturas de *harina blanca de trigo* obtenidas aplicando la ecuación de **Kuhn** ($a_w < 0.60$).

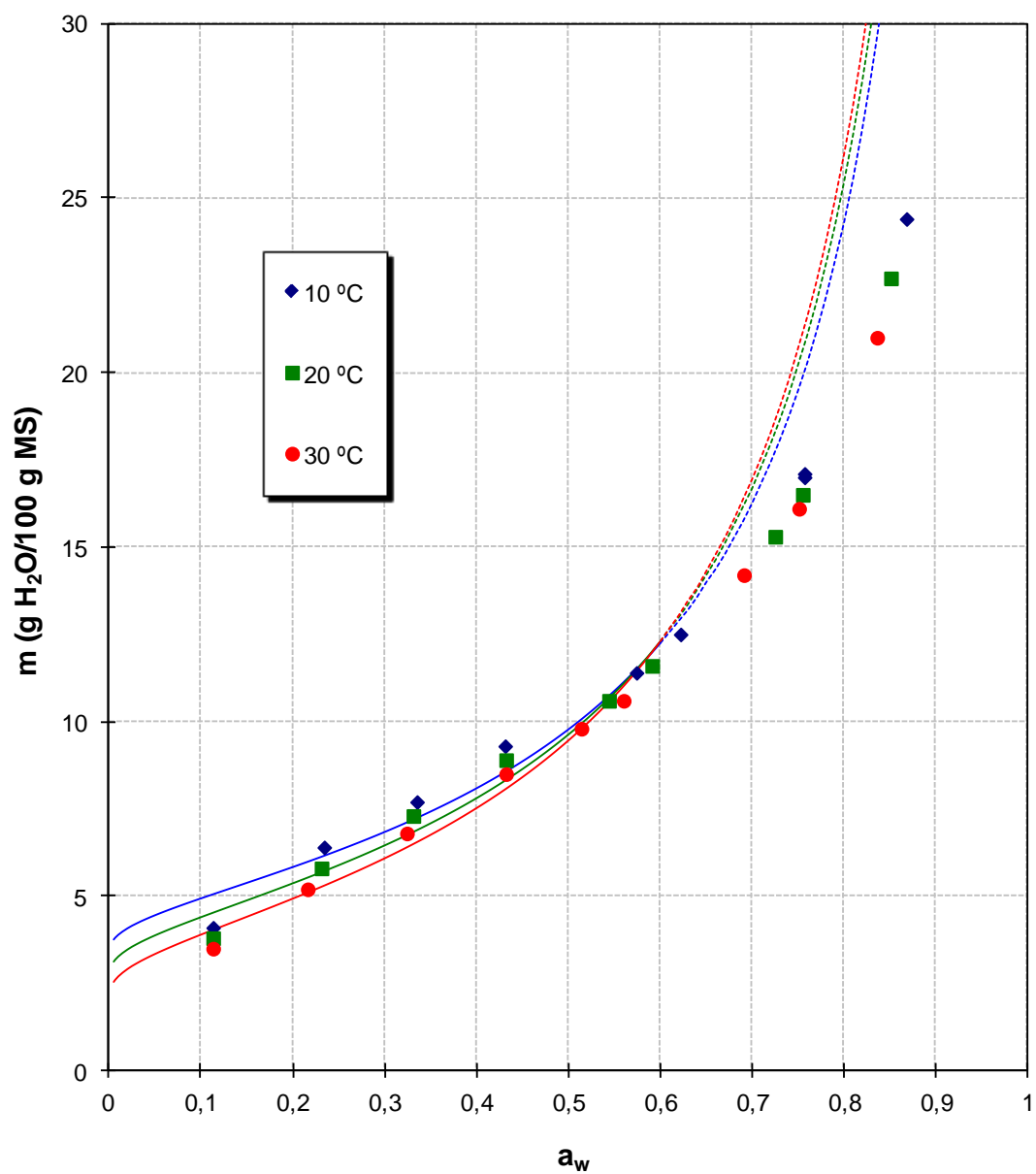


Figura 54. Isotermas de adsorción de humedad a tres temperaturas de *salvado de trigo* obtenidas aplicando la ecuación de **Kuhn** ($a_w < 0,60$).

Tabla 18. Coeficientes y parámetros del modelo de *Kuhn* (ecuación 3.11), y sus correspondientes estimadores de error (coeficiente de determinación r^2) y de calidad del ajuste practicado (%*RMS*).

<i>Muestra</i>	<i>Parámetro</i>	10 °C	20 °C	30 °C
Harina integral	$a=A$	3,9617	3,1931	2,4784
	$b=B$	-4,8804	-5,3742	-5,7704
	r^2	0,9482	0,9617	0,9725
	% <i>RMS</i>	10,04	8,46	6,85
Harina blanca	$a=A$	4,2633	3,4397	2,6894
	$b=B$	-4,7813	-5,3329	-5,8069
	r^2	0,9400	0,9567	0,9702
	% <i>RMS</i>	10,18	8,24	6,80
Salvado hoja	$a=A$	2,8611	2,1251	1,5055
	$b=B$	-4,7831	-5,1983	-5,5113
	r^2	0,9605	0,9712	0,9785
	% <i>RMS</i>	10,58	8,67	7,20

4.2.7. Ecuación de Iglesias y Chirife.

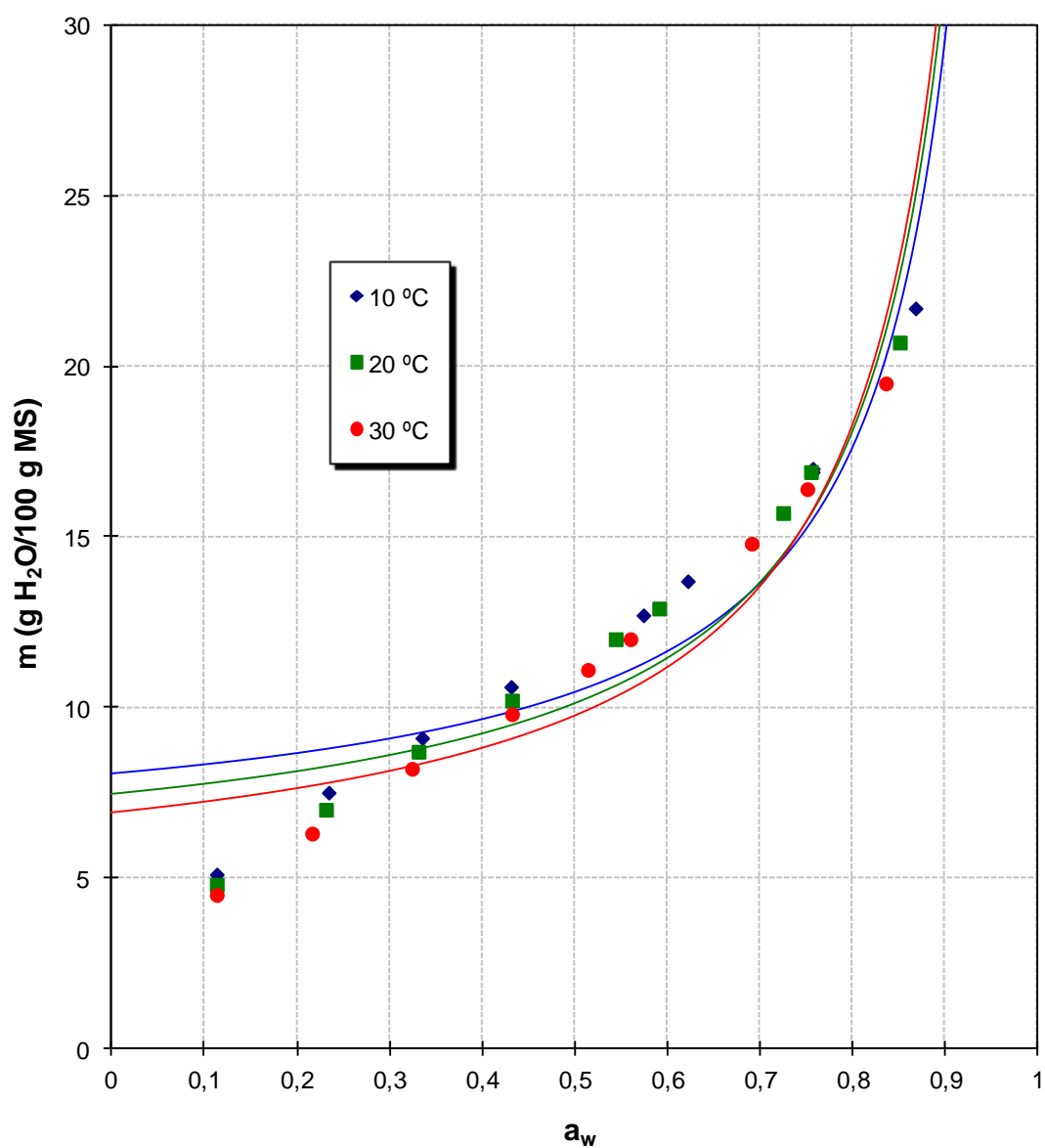


Figura 55. Isotermas de adsorción de humedad a tres temperaturas de *harina integral de trigo* obtenidas aplicando la ecuación de **Iglesias y Chirife**.

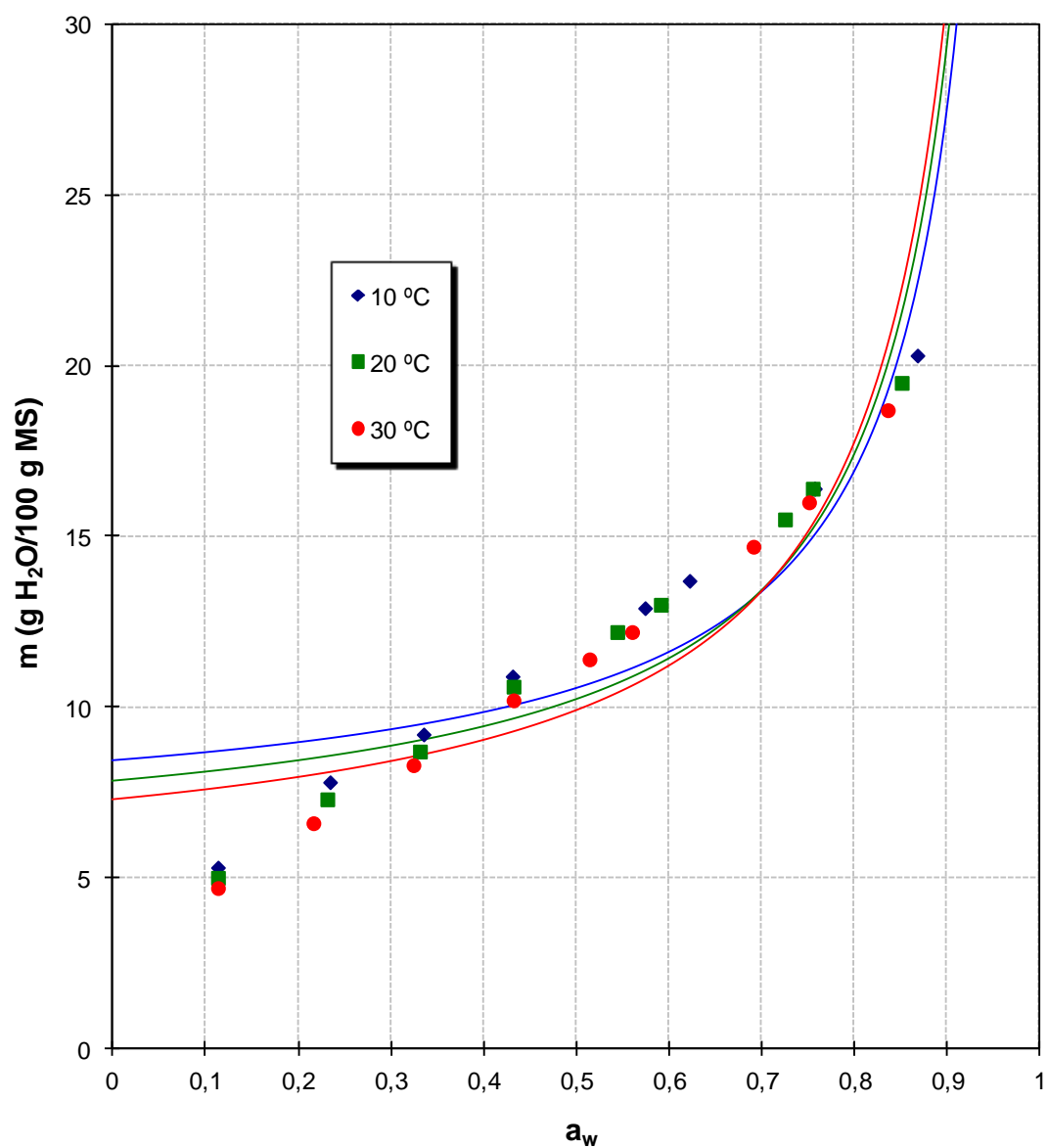


Figura 56. Isotermas de adsorción de humedad a tres temperaturas de *harina blanca de trigo* obtenidas aplicando la ecuación de Iglesias y Chirife.

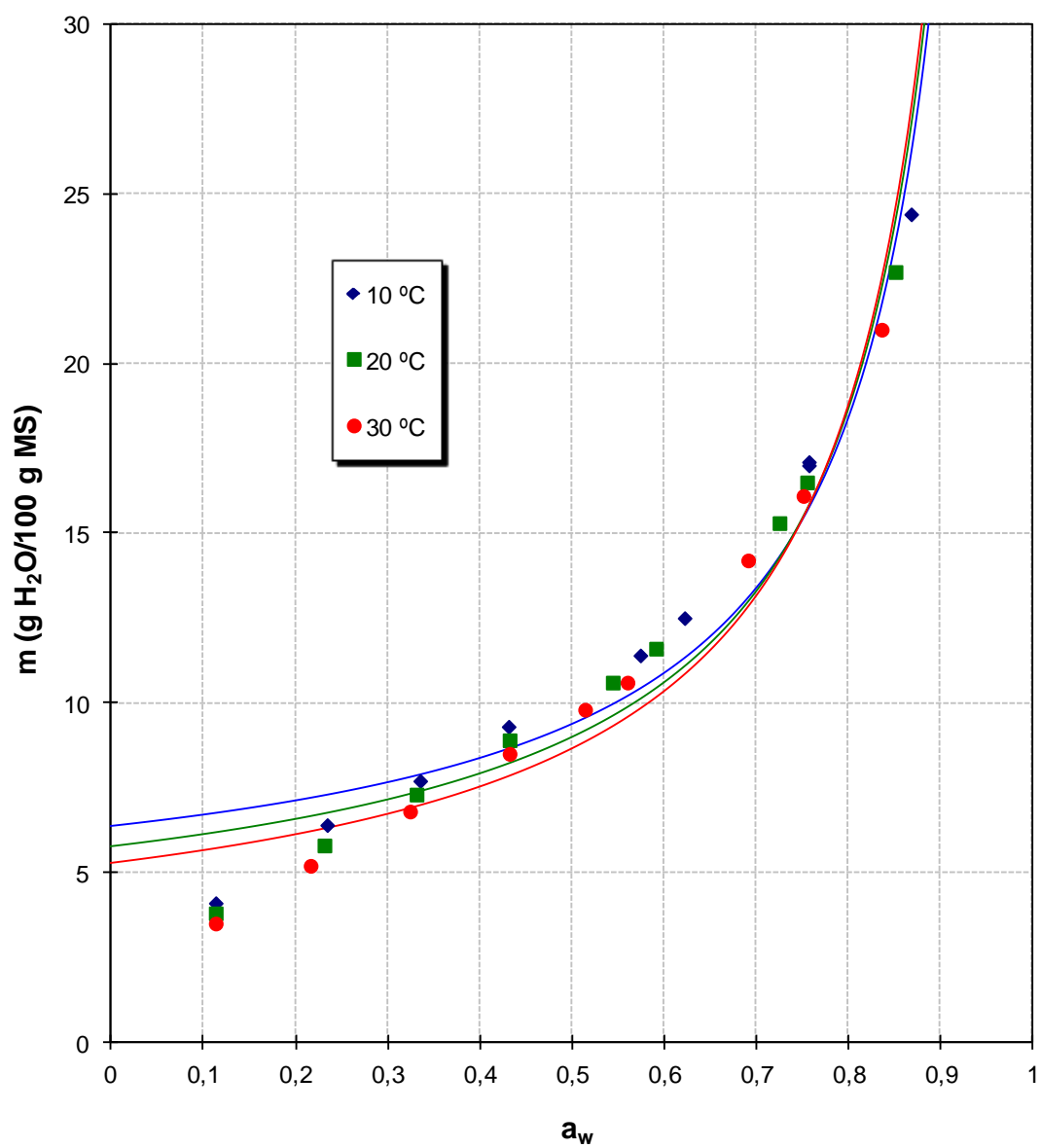


Figura 57. Isotermas de adsorción de humedad a tres temperaturas de *salvado de trigo* obtenidas aplicando la ecuación de **Iglesias y Chirife**.

Tabla 19. Coeficientes y parámetros del modelo de *Iglesias y Chirife* (ecuación 3.13), y sus correspondientes estimadores de error (coeficiente de determinación r^2) y de calidad del ajuste practicado (%RMS).

<i>Muestra</i>	<i>Parámetro</i>	10 °C	20 °C	30 °C
Harina integral	$a=A$	8,0645	7,4558	6,8839
	$b=B$	2,3849	2,6538	2,8377
	r^2	0,8806	0,8909	0,8914
	%RMS	23,51	22,98	23,01
Harina blanca	$a=A$	8,4359	7,8430	7,2707
	$b=B$	2,1138	2,3880	2,6086
	r^2	0,8456	0,8560	0,8633
	%RMS	23,66	23,36	23,37
Salvado hoja	$a=A$	6,3760	5,7586	5,2706
	$b=B$	3,0021	3,2172	3,3698
	r^2	0,9472	0,9530	0,9489
	%RMS	23,06	22,38	22,94

4.2.8. Ecuación de B.E.T.

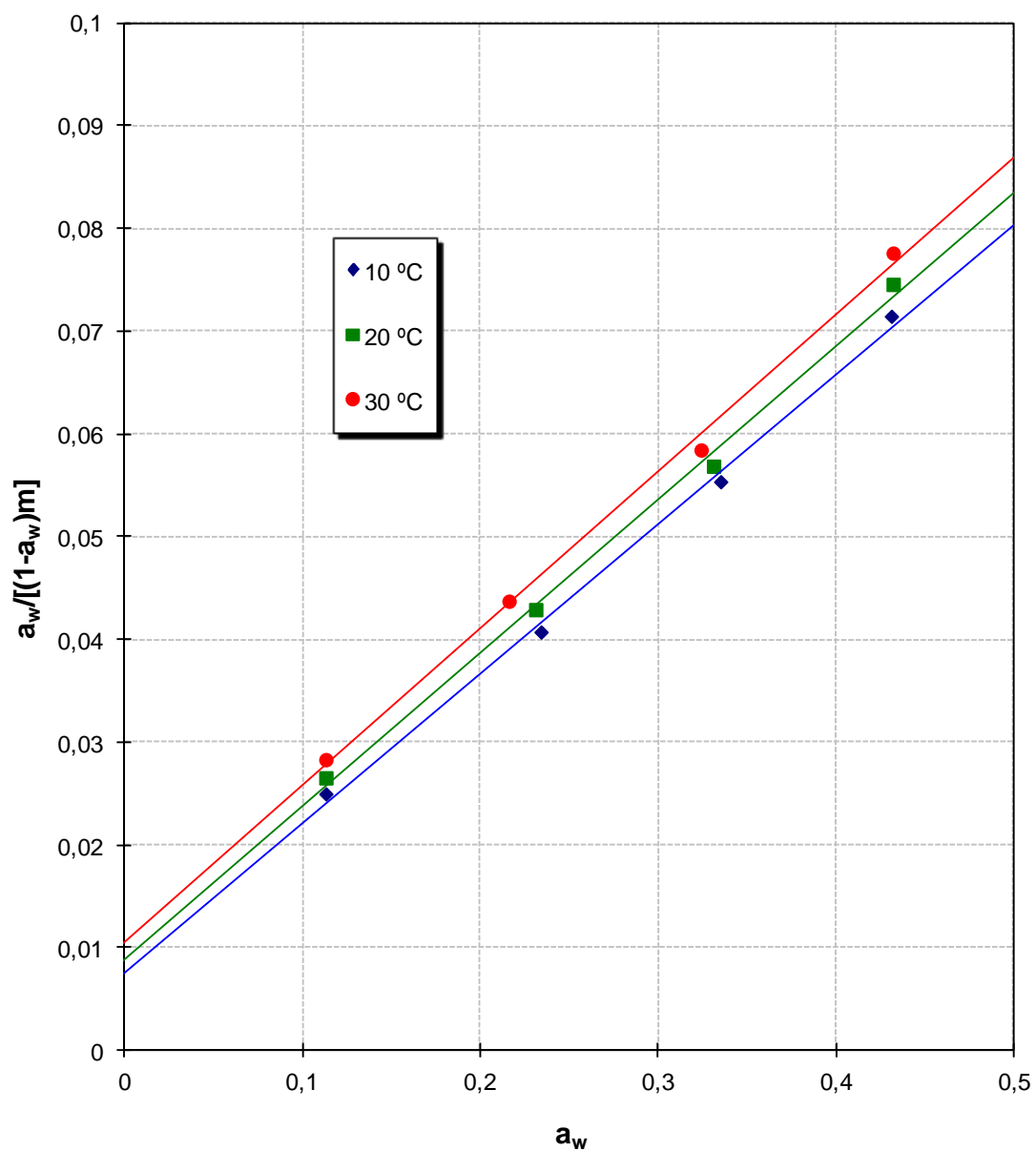


Figura 58. “Gráficos de BET” de *harina integral de trigo* obtenidos a tres temperaturas.

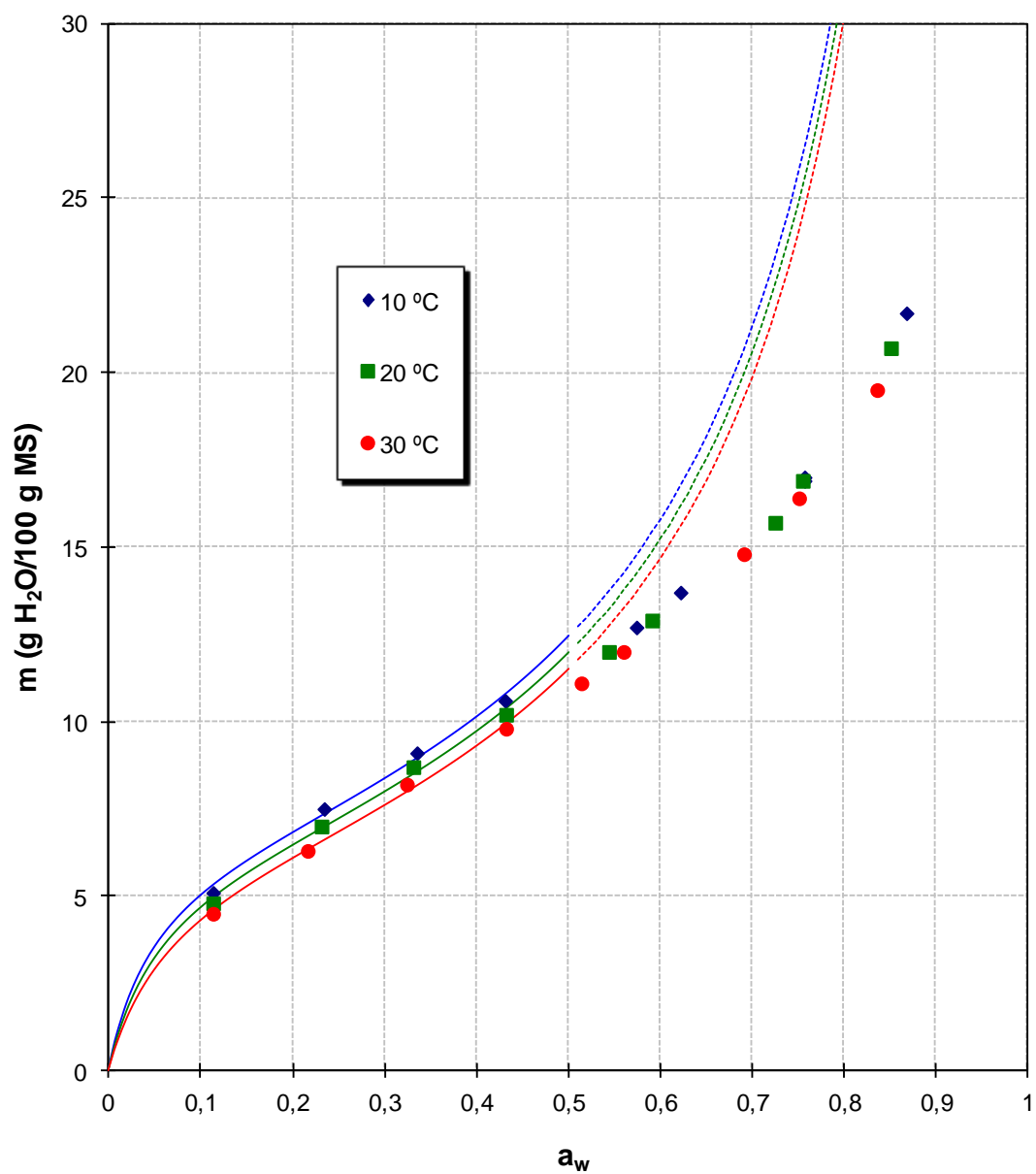


Figura 59. Isotermas de adsorción de humedad a tres temperaturas de *harina integral de trigo* obtenidas aplicando la ecuación de **BET** ($a_w < 0,5$).

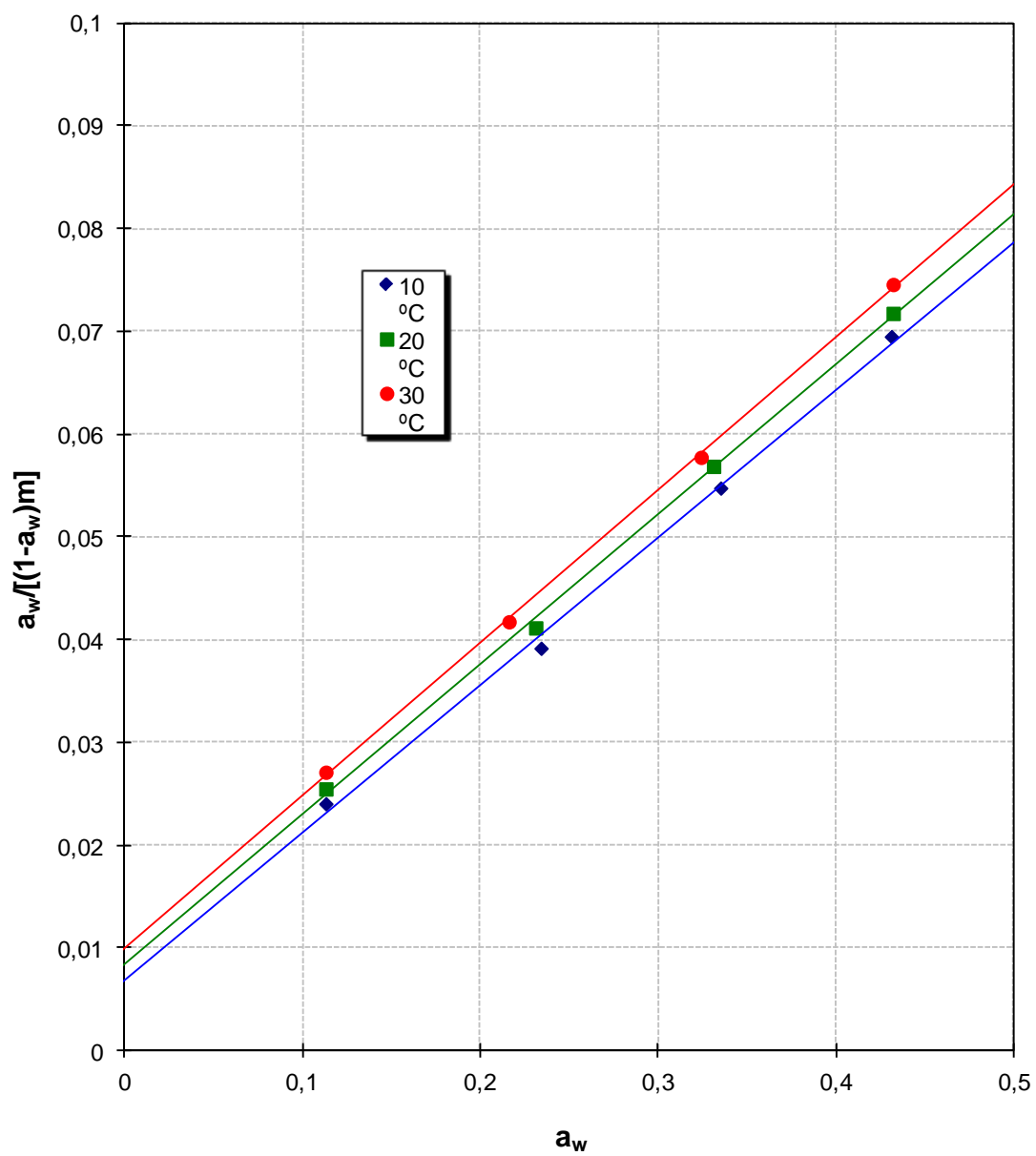


Figura 60. “Gráficos de BET” de *harina blanca de trigo* obtenidos a tres temperaturas.

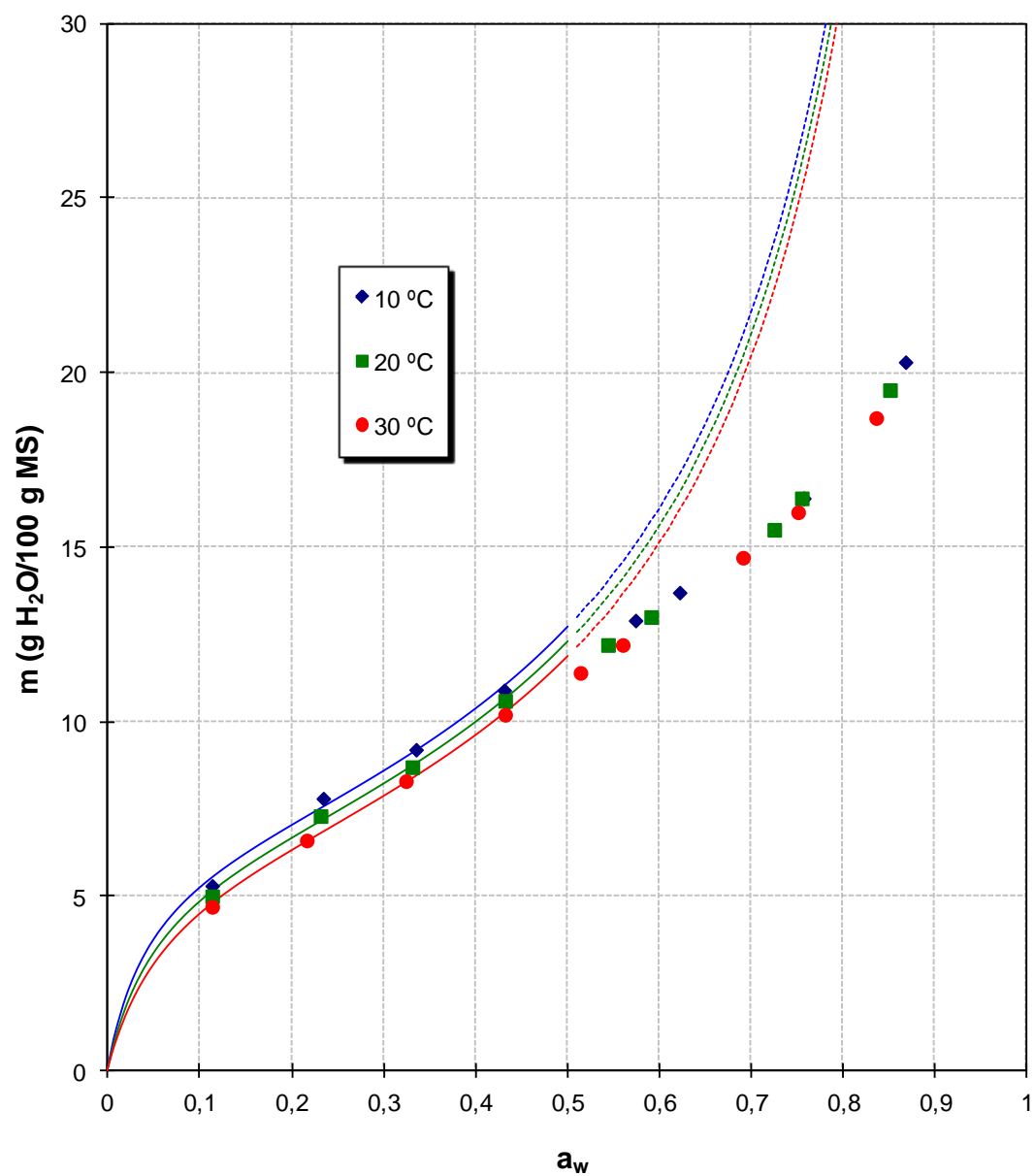


Figura 61. Isotermas de adsorción de humedad a tres temperaturas de *harina blanca de trigo* obtenidas aplicando la ecuación de **BET** ($a_w < 0,5$).

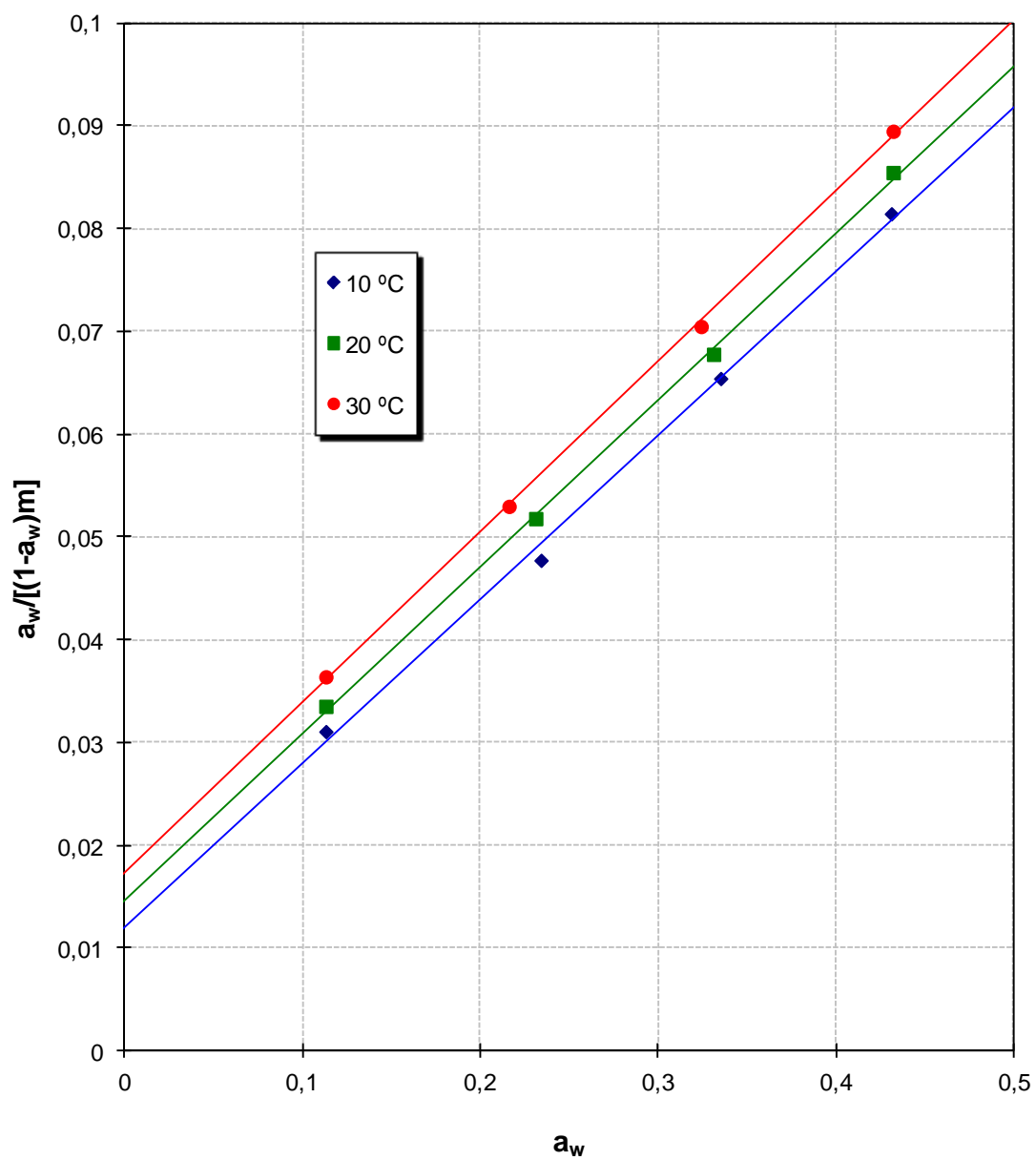


Figura 62. “Gráficos de BET” de *salvado de trigo* obtenidos a tres temperaturas.

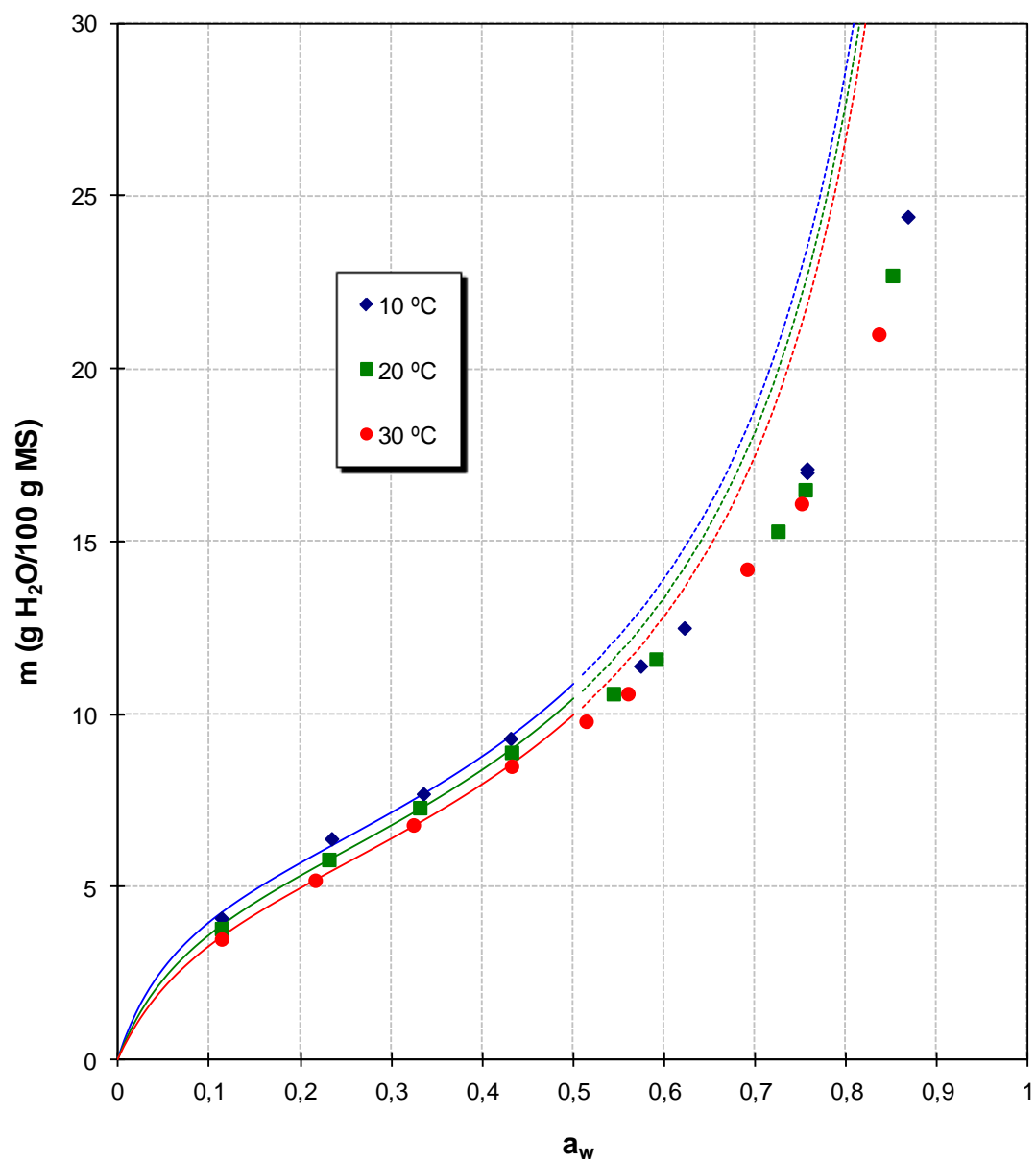


Figura 63. Isotermas de adsorción de humedad a tres temperaturas de *salvado de trigo* obtenidas aplicando la ecuación de **BET** ($a_w < 0,5$).

Tabla 20. Coeficientes y parámetros del modelo de **BET** (ecuaciones 3.14, 3.15, 3.16 y 3.17) restringido a la mitad inferior del espectro de la actividad del agua ($a_w < 0,5$), y sus correspondientes estimadores de error (coeficiente de determinación r^2) y de calidad del ajuste practicado (%*RMS*).

<i>Muestra</i>	<i>Parámetro</i>	10 °C	20 °C	30 °C
Harina integral	$a=A$	0,0076	0,0089	0,0106
	$b=B$	0,1456	0,1493	0,1527
	r^2	0,9966	0,9966	0,9970
	m_o	6,5269	6,3218	6,1227
	C	20,1040	17,7503	15,4115
	% <i>RMS</i>	2,51	2,16	1,73
Harina blanca	$a=A$	0,0069	0,0084	0,0099
	$b=B$	0,1436	0,1461	0,1487
	r^2	0,9973	0,9988	0,9996
	m_o	6,6433	6,4760	6,3017
	C	21,8241	18,3751	15,9597
	% <i>RMS</i>	2,63	1,66	0,87
Salvado hoja	$a=A$	0,0120	0,0147	0,0173
	$b=B$	0,1596	0,1624	0,1660
	r^2	0,9971	0,9992	0,9995
	m_o	5,8278	5,6475	5,4557
	C	14,2785	12,0432	10,5867
	% <i>RMS</i>	2,40	1,02	0,6982

4.2.9. Ecuación de G.A.B.

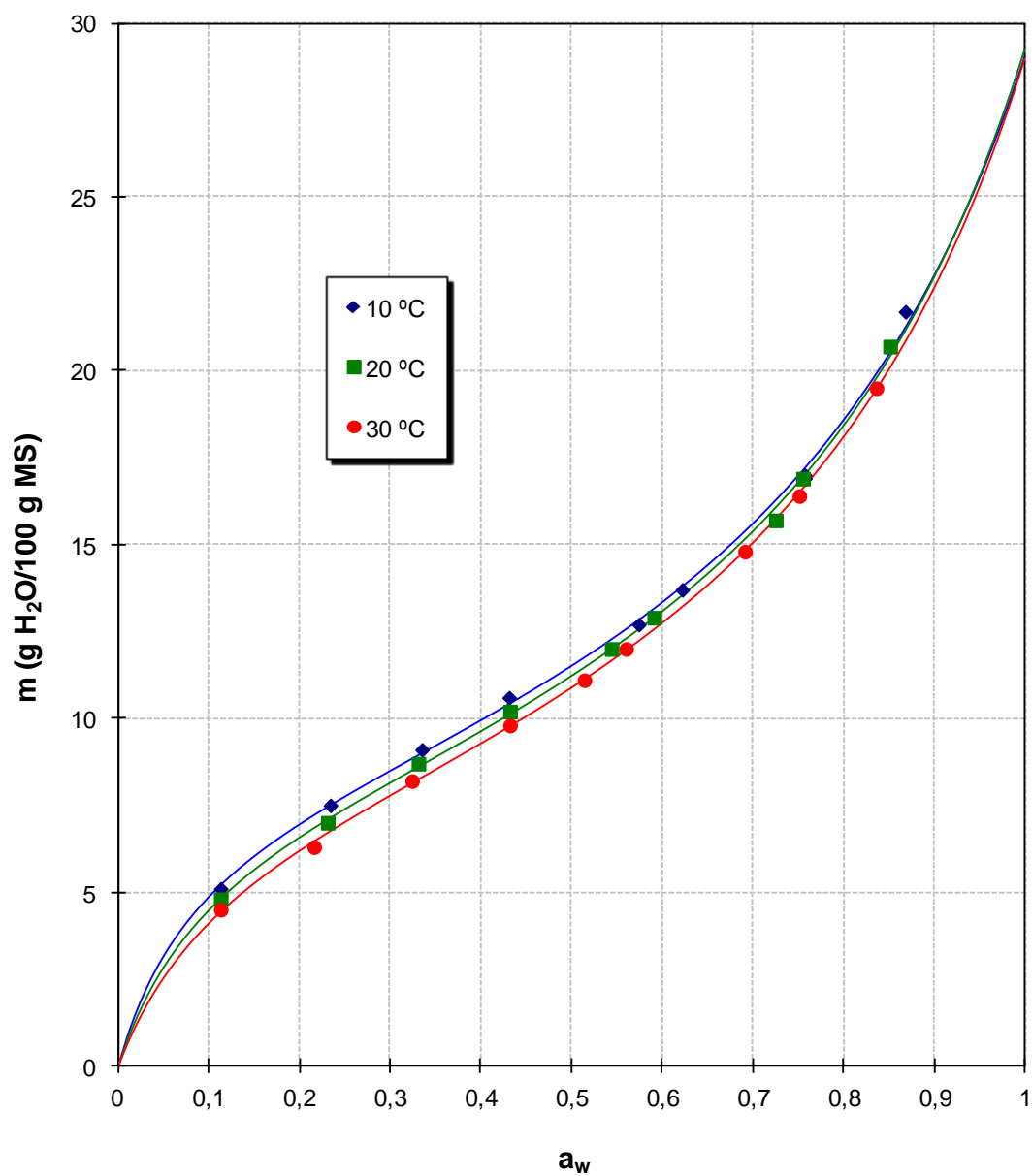


Figura 64. Isotermas de adsorción de humedad a tres temperaturas de *harina integral de trigo* obtenidas aplicando la ecuación de GAB.

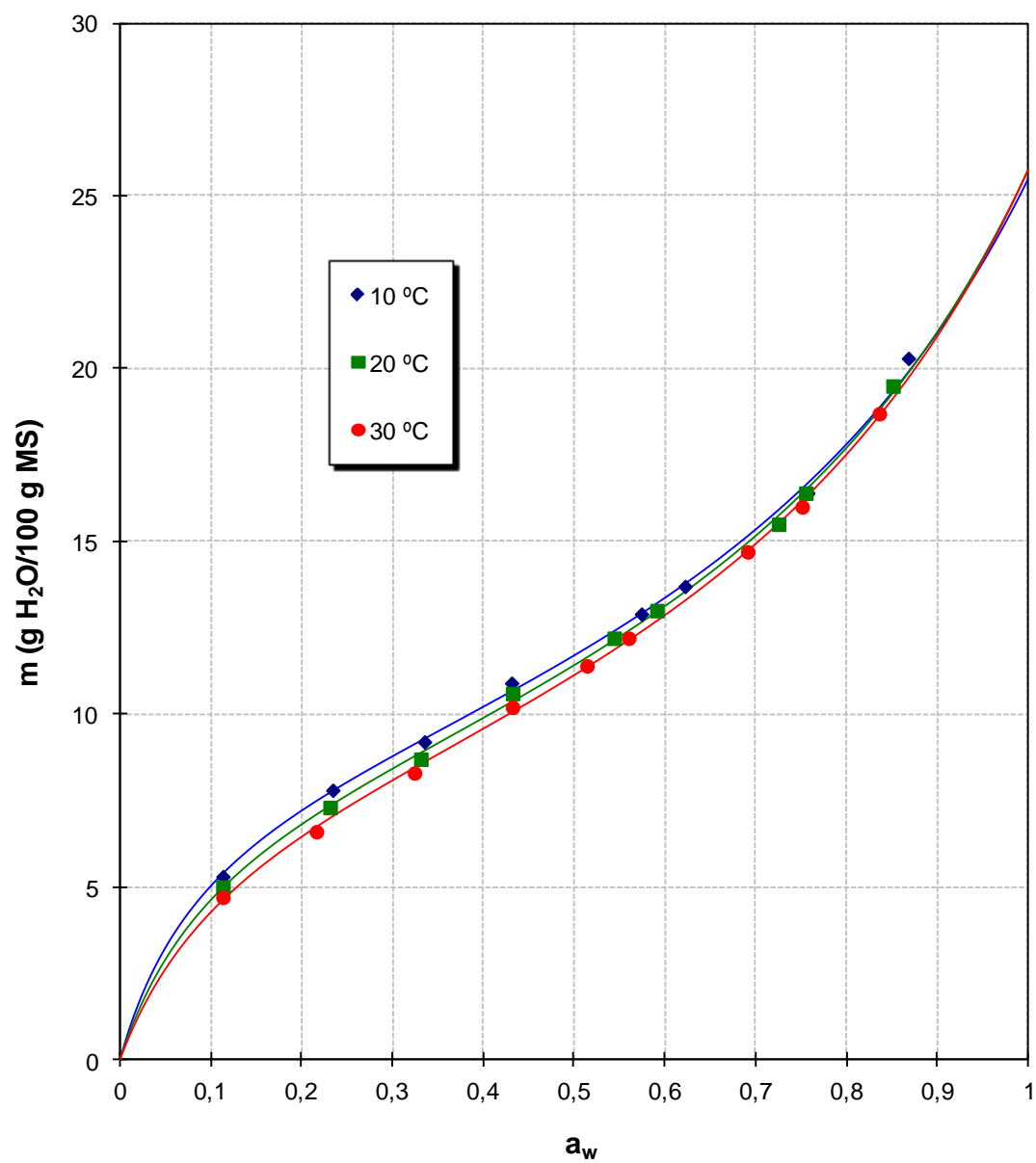


Figura 65. Isotermas de adsorción de humedad a tres temperaturas de *harina blanca de trigo* obtenidas aplicando la ecuación de GAB.

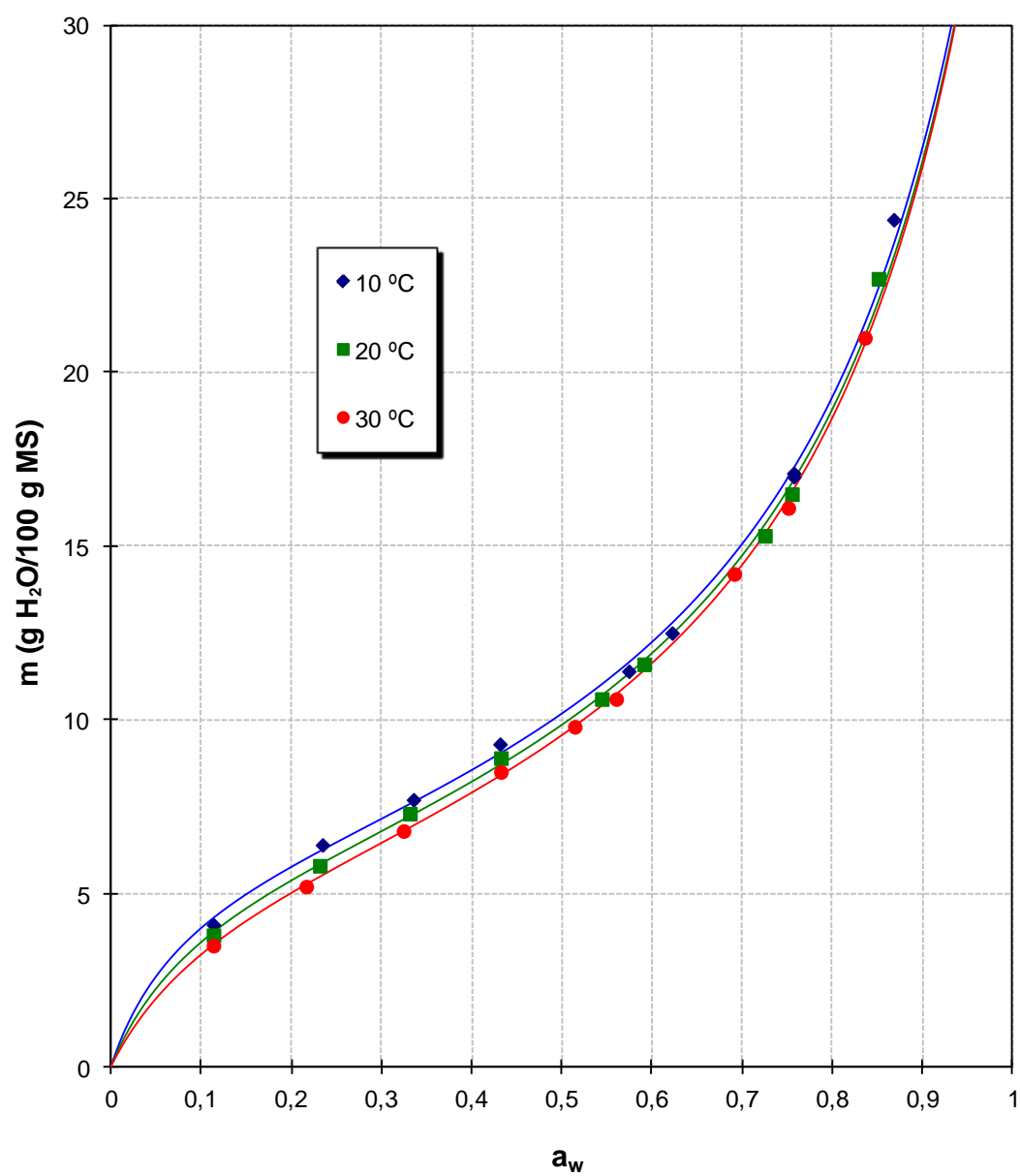


Figura 66. Isotermas de adsorción de humedad a tres temperaturas de *salvado de trigo* obtenidas aplicando la ecuación de **GAB**.

Tabla 21. Coeficientes y parámetros del modelo de *GAB* (serie de ecuaciones comprendidas entre la 3.18 y la 3.26, ambas inclusive), y sus correspondientes estimadores de error (coeficiente de determinación R^2) y de calidad del ajuste practicado (%*RMS*).

<i>Muestra</i>	<i>Parámetro</i>	10 °C	20 °C	30 °C
Harina integral	<i>A</i>	0,0107	0,0125	0,0147
	<i>B</i>	-0,0837	-0,0849	-0,0855
	<i>C</i>	0,1075	0,1065	0,1053
	R^2	0,9944	0,9958	0,9975
	m_o	8,1313	8,0052	7,8782
	<i>G</i>	15,8784	13,5918	11,7330
	<i>k</i>	0,7262	0,7333	0,7361
	% <i>RMS</i>	1,44	1,10	1,05
Harina blanca	<i>A</i>	0,0107	0,0125	0,0144
	<i>B</i>	-0,0713	-0,0725	-0,0733
	<i>C</i>	0,0999	0,0988	0,0977
	R^2	0,9950	0,9955	0,9964
	m_o	8,7598	8,6401	8,5205
	<i>G</i>	16,0455	13,6689	11,9231
	<i>k</i>	0,6662	0,6760	0,6815
	% <i>RMS</i>	1,39	1,25	1,26
Salvado hoja	<i>A</i>	0,0129	0,0161	0,0195
	<i>B</i>	-0,1225	-0,1221	-0,1219
	<i>C</i>	0,1337	0,1305	0,1267
	R^2	0,9812	0,9877	0,9954
	m_o	6,4265	6,3376	6,2530
	<i>G</i>	14,2356	11,5560	9,6211
	<i>k</i>	0,8466	0,8474	0,8504
	% <i>RMS</i>	2,47	1,71	0,92

4.2.10. Ecuación de Caurie.

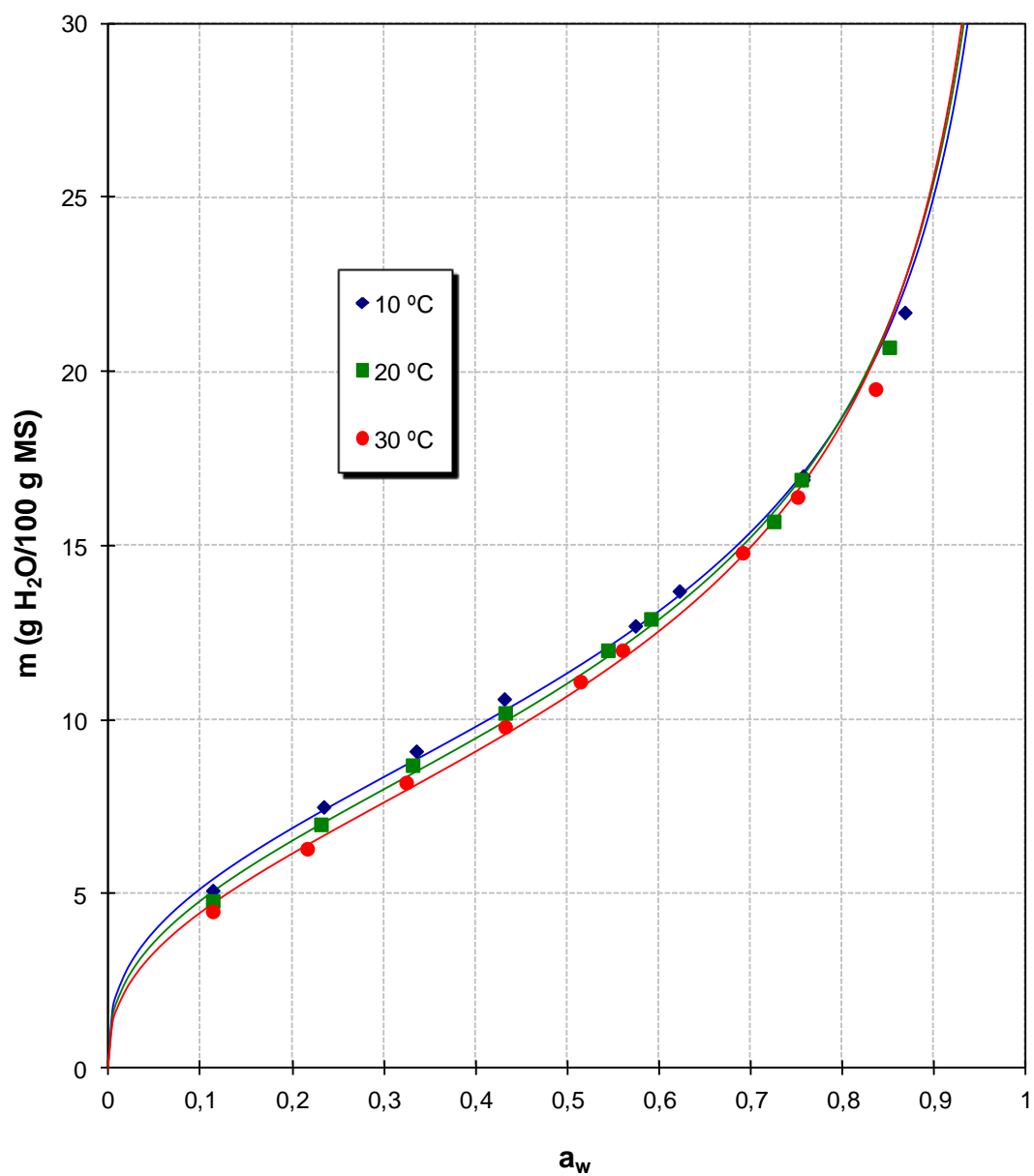


Figura 67. Isotermas de adsorción de humedad a tres temperaturas de *harina integral de trigo* obtenidas aplicando el modelo de Caurie.

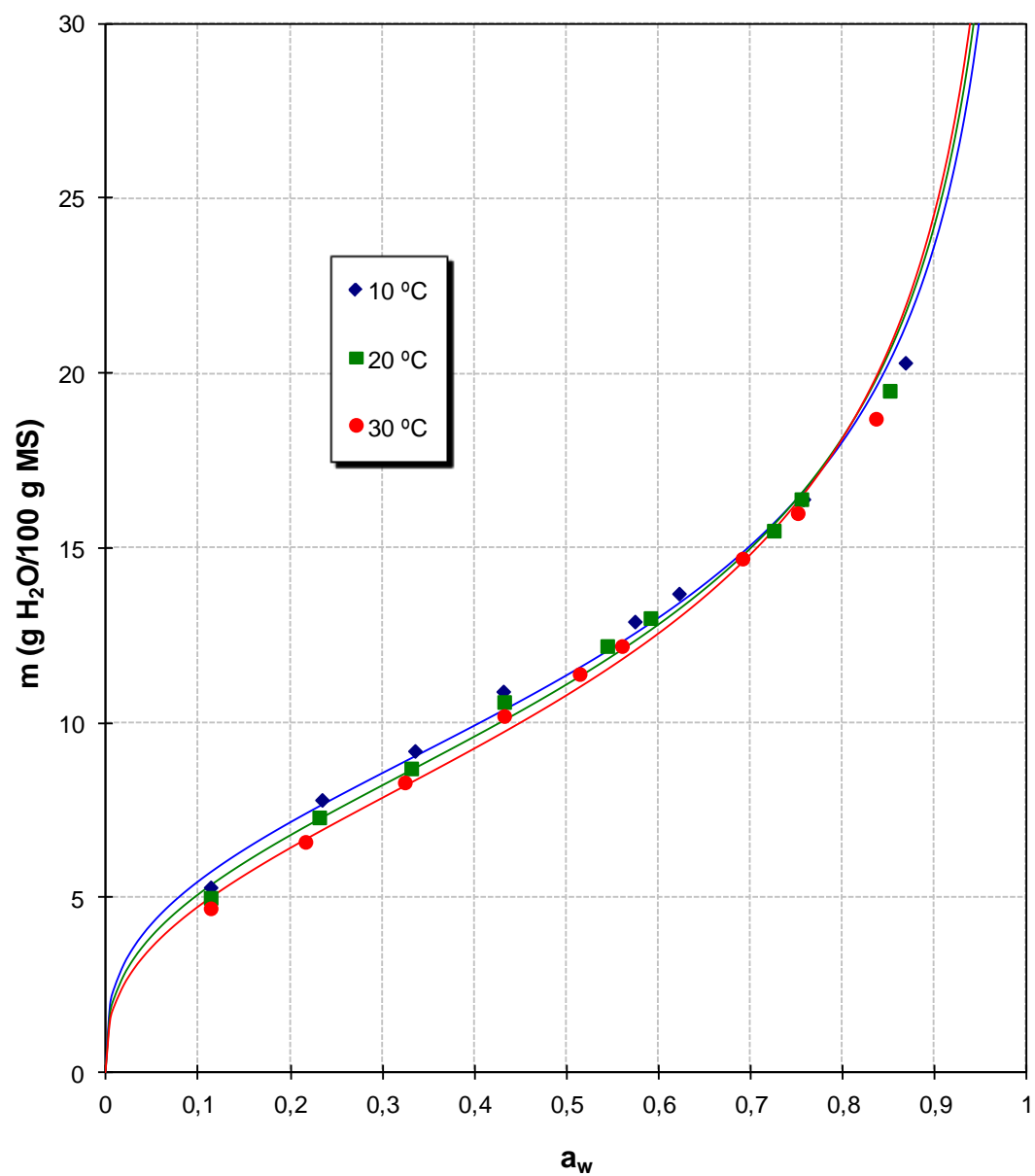


Figura 68. Isothermas de adsorción de humedad a tres temperaturas de *harina blanca de trigo* obtenidas aplicando el modelo de **Caurie**.

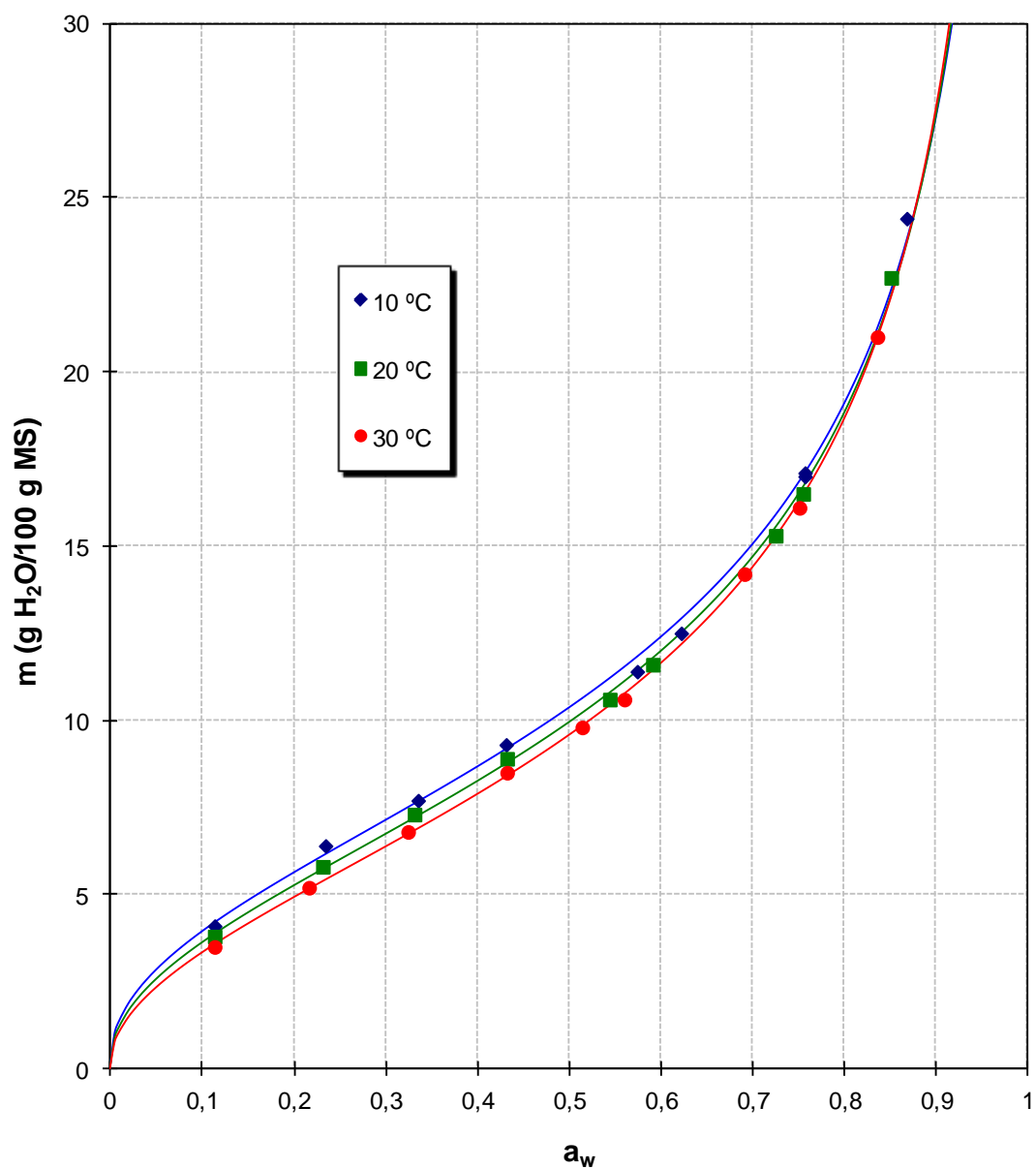


Figura 69. Isotermas de adsorción de humedad a tres temperaturas de *salvado de trigo* obtenidas aplicando el modelo de **Caurie**.

Tabla 22. Coeficientes y parámetros del modelo de *Caurie* (ecuaciones 3.32, 3.33, 3.34, 3.35, 3.38, 3.39 y 3.40), y sus correspondientes estimadores de error (coeficiente de determinación r^2) y de calidad del ajuste practicado (%*RMS*).

<i>Muestra</i>	<i>Parámetro</i>	10 °C	20 °C	30 °C
Harina integral	<i>a</i>	2,4269	2,4000	2,3660
	<i>b</i>	0,3609	0,3806	0,3985
	r^2	0,9962	0,9966	0,9964
	<i>n</i>	5,5416	5,2555	5,0188
	$C^{1/n}$	1,4295	1,4482	1,4570
	m_o	7,9216	7,6112	7,3127
	<i>C</i>	7,2433	7,0031	6,6137
	a_{m_o}	0,2709	0,2742	0,2800
	a_{nm_o}	0,9771	0,9673	0,9570
	$a_{m_o^2}$	0,9968	0,9952	0,9933
	% <i>RMS</i>	2,67	2,57	2,69
Harina blanca	<i>a</i>	2,4291	2,4051	2,3771
	<i>b</i>	0,3342	0,3557	0,3752
	r^2	0,9910	0,9919	0,9923
	<i>n</i>	5,9848	5,6231	5,3310
	$C^{1/n}$	1,3770	1,4037	1,4216
	m_o	8,2411	7,8932	7,5785
	<i>C</i>	6,7845	6,7323	6,5230
	a_{m_o}	0,2774	0,2782	0,2814
	a_{nm_o}	0,9878	0,9802	0,9713
	$a_{m_o^2}$	0,9982	0,9970	0,9955
	% <i>RMS</i>	3,81	3,69	3,71
Salvado hoja	<i>a</i>	2,3375	2,2963	2,2589
	<i>b</i>	0,4408	0,4603	0,4810
	r^2	0,9978	0,9991	0,9996
	<i>n</i>	4,5376	4,3450	4,1582
	$C^{1/n}$	1,5107	1,5123	1,5173
	m_o	6,8548	6,5711	6,3091
	<i>C</i>	6,5012	6,0337	5,6612
	a_{m_o}	0,2817	0,2893	0,2959
	a_{nm_o}	0,9238	0,9083	0,8905
	$a_{m_o^2}$	0,9875	0,9835	0,9787
	% <i>RMS</i>	2,42	1,59	1,06

4.3. Análisis de las isotermas obtenidas.

Tal y como puede apreciarse en las figuras anteriores (Figuras 37 a 69), las isotermas obtenidas mediante la aplicación de los modelos de Bradley, Henderson, Oswin, Halsey, Kuhn, BET, GAB y Caurie poseen morfología sigmoidea, y pueden clasificarse como pertenecientes al tipo II de la clasificación de Brunauer (Brunauer *et al.*, 1940). Aunque existen clasificaciones más recientes, como por ejemplo la de Jovanovic (1969), que contempla hasta ocho tipos de isotermas diferentes (Lewicki, 2009), la de Brunauer es la recomendada en la actualidad por la IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) (Rouquerol *et al.*, 1999). Sin embargo las isotermas definidas por los modelos de Smith, e Iglesias y Chirife muestran más bien una forma de “J”, identificable con la morfología perteneciente al tipo III de la clasificación anterior (Figura 9). Sabiendo que las isotermas de tipo II son típicas de alimentos con un alto contenido en almidón (McMinn *et al.*, 2007), y características de materiales sólidos no porosos finamente divididos, o materiales macroporosos (Delcour y Hoskeney, 2010; Murrieta-Pazos *et al.*, 2014) como lo son nuestras muestras de harina, más adelante se explicarán las posibles razones de las diferencias exhibidas por estos dos últimos modelos.

Como norma general, las gráficas obtenidas revelan que las muestras de harina de trigo y de salvado retuvieron pequeñas cantidades de agua cuando estuvieron expuestas a bajos valores de a_w (sobre todo en las isotermas tipo II). Esto se explica por la unión de las moléculas de agua con los biopolímeros hidrofílicos constituyentes del alimento (fibra, proteínas, carbohidratos, etc), sobre todo cuando nos situamos en valores de humedad inferiores al valor monocapa. Tal y como era de esperar, el contenido de humedad en el equilibrio se incrementa gradual y suavemente a bajos valores de a_w , mientras que este incremento se torna más pronunciado a valores mayores de a_w , aumentando drástica y espectacularmente la pendiente para los valores más elevados del rango de a_w . Varios investigadores han obtenido resultados similares para otros productos procedentes de cereales (Hébrard *et al.*, 2003; McMinn *et al.*, 2005; Saad *et al.*, 2009; Moreira *et al.*, 2010; Murrieta-Pazos *et al.*, 2014). Además, en las curvas se puede apreciar claramente que para una a_w determinada, un aumento de la temperatura del sistema conlleva un descenso en el contenido en humedad de equilibrio (Erbaş *et al.*, 2015), lo que algunos autores han descrito como un comportamiento típico

en productos pulverulentos (Erbaş *et al.*, 2005), como las isothermas tipo II que Cardoso y Pena (2014) obtuvieron a partir de datos de sorción de humedad de harina de banana. Esto se explica porque las moléculas de agua se unen a los sitios polares del alimento, como el almidón y las proteínas, mediante enlaces de hidrógeno. Un incremento de la temperatura dificulta la formación de estos enlaces, puesto que es un proceso exotérmico (Levine, 1995; Erbaş *et al.*, 2015).

Si nos centramos en el comportamiento predominante entre los diferentes modelos matemáticos ensayados, la forma sigmoidea propia de las isothermas tipo II puede ser descrita en términos de un proceso de adsorción de humedad en tres etapas. El agua presente en la primera zona de la isoterma (Figura 7), la de menor a_w , es la más fuertemente retenida, la que posee menor movilidad, y por tanto no tiene la capacidad para disolver solutos ni está disponible para participar en reacciones químicas. El agua de esta zona se une a los grupos polares de los biopolímeros constituyentes del alimento (almidones, proteínas, pentosanos, etc.) con enlaces de alta energía, de modo que su entalpía de vaporización es considerablemente superior a la del agua pura (Al-Muhtaseb *et al.*, 2002; Quirijns *et al.*, 2005); los incrementos en el contenido en humedad determinarán que los sitios polares de sorción hídrica del alimento se vayan saturando progresivamente hasta alcanzar el *valor monocapa* (Saad *et al.*, 2009), la parte más accesible de esta primera etapa. A partir de aquí entramos en la segunda etapa, en la que las moléculas de agua adicionales se organizarán encima de la monocapa inicialmente como multicapas. En esta etapa el agua es retenida en la matriz sólida por condensación capilar, y se encuentra retenida menos firmemente que en la primera, con lo que se encuentra disponible como solvente para algunas reacciones químicas entre compuestos de bajo peso molecular y para algunas reacciones bioquímicas (Al-Muhtaseb *et al.*, 2002). En la tercera etapa el agua o bien se encuentra presente en los macrocapilares existentes en los espacios libres intermoleculares, lo que da lugar a fenómenos de hinchamiento que pueden exponer sitios hidrófilos de unión adicionales (Saad *et al.*, 2009), o bien forma parte de la fase líquida del alimento. Está disponible como solvente para todas las reacciones y permite el crecimiento de microorganismos (Al-Muhtaseb *et al.*, 2002).

Expresar todo esto en términos prácticos puede resultar complejo, sobre todo traducir esta información en valores numéricos desde un punto de vista cuantitativo.

Puede parecer obvio que para determinados valores de a_w y en alimentos concretos posiblemente resulte relativamente sencillo conocer el estado predominante del agua existente, o lo que es lo mismo, posicionarnos en una de las tres zonas de la isoterma, pero puede sin embargo resultar complicado cuando nos movemos en las proximidades entre etapas. A este respecto el modelo de Caurie (2005a) permite estimar los valores de a_w que constituyen los límites entre las tres etapas (Tabla 22). En el desarrollo posterior de este modelo se discutirá este extremo en mayor profundidad.

4.3.1. Estudio de los parámetros obtenidos.

Volviendo sobre las características de las isotermas obtenidas, se obtuvieron los parámetros característicos de cada uno de los diez modelos (Tablas 13-22). Entre los dos parámetros se prestó especial atención al modelo de BET debido a la gran relevancia de la información que aportan los parámetros termodinámicos que lo condicionan (Ahmat *et al.*, 2014), sobre todo el *contenido en humedad de la monocapa* (m_o); igualmente se analizó cuidadosamente la información aportada por los dos modelos de tres parámetros analizados (GAB y Caurie), sobre todo considerando que gracias a la relativa facilidad de aplicación y el elevado significado físicoquímico de sus parámetros; el de GAB es uno de los modelos más ampliamente utilizados en la bibliografía científica para determinación de isotermas de sorción en alimentos (Chen, 2000; Janjai *et al.*, 2006; Ghodake *et al.*, 2007; Gazor y Chaji, 2010). Como se indicó anteriormente, para todos los modelos se calcularon los pertinentes estimadores de error y se evaluó objetivamente la calidad de los ajustes (Tablas 13 a 22). En este sentido, los valores obtenidos para estos parámetros fueron comparables con otros publicados en la literatura en estudios sobre trigo o productos derivados del trigo (Erbaş *et al.*, 2005; Saad *et al.*, 2009; Moreira *et al.*, 2010).

El *contenido en humedad de la monocapa*, o *capacidad de sorción de la monocapa* (m_o), puede definirse como aquel contenido en humedad del alimento en el que toda el agua presente se organiza en una capa monomolecular que cubre toda la superficie del material sorbente, uniéndose a los grupos altamente polares y accesibles de la materia seca del alimento (Fennema, 1993; Ariahu *et al.*, 2006; Toğrul y Arslan, 2007). Los incrementos en el contenido de humedad del sistema por encima de este

valor (manteniendo por supuesto la temperatura constante) supondrán la organización de las nuevas moléculas de agua en multicapas situadas por encima de la monocapa (McMinn y Magee, 2003). Varios autores señalan que la magnitud de este parámetro puede variar dependiendo de la composición (particularmente influido por el contenido en almidón y proteínas) y el método de procesado (Ramesh, 2003; Ariaahu *et al.*, 2006; Martín-Santos *et al.*, 2012), y como se señalará más adelante, se afecta al variar la temperatura, de modo que desciende cuando se incrementa la misma (McMinn y Magee, 2003). Además, varios investigadores han señalado su importancia en la evaluación de la estabilidad física y química de alimentos deshidratados (Karel, 1973; Hill y Rizvi, 1982).

En este trabajo, los valores de m_o obtenidos mediante los modelos de GAB y Caurie fueron muy similares, mientras que el modelo de BET arrojó unos resultados ligeramente inferiores. Por ejemplo, los valores obtenidos para nuestras muestras de harina blanca a 10 °C fueron 6,6433 con el modelo de BET (Tabla 20), 8,7598 con el de GAB (Tabla 21), y 8,2411 usando el de Caurie (Tabla 22), todos expresados como g H₂O/100 g MS. Los valores son similares con otros publicados en la literatura existente relacionados con estudios sobre trigo o productos derivados del trigo. Al respecto, Saad *et al.* (2009) estudiaron los efectos que tiene sobre los fenómenos de sorción de humedad la operación de someter la harina de trigo a una segunda molienda, y obtuvieron valores de m_o comprendidos entre 6,28 y 6,47 g H₂O/100 g MS aplicando el modelo de BET, y entre 8,36 y 8,64 g H₂O/100 g MS usando el de GAB. Por otro lado, Moreira *et al.* (2010) publicaron valores entre 8,6 y 8,7 g H₂O/100 g MS para harina de trigo, trabajando con el modelo de GAB en un rango de temperaturas similar. Erbaş *et al.* (2005) estudiaron la sorción de humedad de dos alimentos preparados a base de trigo (“semolina” y “farina”), de modo que aplicando el modelo de BET a 20 °C y 35 °C obtuvieron respectivamente valores de m_o de 5,40 y 4,32 g H₂O/100 g MS para semolina, y 5,28 y 4,39 g H₂O/100 g MS para harina; del mismo modo emplearon el modelo de GAB a las mismas temperaturas, obteniendo valores de m_o de 11,8 y 6,45 g H₂O/100 g MS para semolina, y 9,16 y 6,01 g H₂O/100 g MS para harina. Caurie (2005a) publica un valor de m_o de 9,11 a resultados de la aplicación de su modelo sobre datos bibliográficos de sorción de humedad pertenecientes a harina de trigo a 20,2 °C

publicados por Bushuk y Winkler (1957). Algo más adelante se presentan valores de m_o calculados a partir de resultados publicados por otros autores.

Respecto a las diferencias observadas entre modelos, algunos autores han señalado (Sopade y Ajisegeri, 1994) que los valores m_o de BET y GAB no son iguales, y más aún, Timmermann *et al.*, (2001) afirmaron que el valor m_o obtenido mediante el modelo de BET es siempre inferior al obtenido mediante el de GAB. Numerosos investigadores han encontrado las mismas diferencias comparando los modelos de BET y GAB (Labuza *et al.*, 1985; Wang y Brennan, 1991; Palou *et al.*, 1997; Erbaş *et al.*, 2005; Saad *et al.*, 2009). Estas diferencias trascienden más allá del valor de sus parámetros característicos, y las diferencias en los patrones de sorción pueden apreciarse claramente comparando sus isotermas, tal y como hicieron Dural y Hines (1993) en estudios de sorción de humedad en distintos tipos de panes de cereales dietéticos.

Ya se ha comentado que el modelo de BET se caracteriza por dos parámetros. Además del valor monocapa, la *constante energética* (C) aporta información importante sobre el proceso de sorción de humedad. Éste es un parámetro termodinámico constante mientras no varíe la temperatura, característico del material sorbente, y relacionado con el calor ganado o desprendido en el proceso de sorción (Gálvez *et al.*, 2006); más específicamente, se encuentra relacionado con la diferencia de energía de las moléculas de agua de la primera capa y las otras capas restantes (Zug, 2002). Se ha visto anteriormente que la ecuación de BET es una de las ampliamente utilizadas para explicar los fenómenos de sorción, pero hay que decir que el considerable éxito de la isoterma es más bien cualitativo que cuantitativo. En el apartado de *Material y Métodos* se ha visto que el modelo se aplica frecuentemente mediante el uso de formas linealizadas de la ecuación original (“*gráficos de BET*”). Si consideramos estos “*gráficos de BET*” (Figuras 58, 60 y 62) como estimación del rango de aplicabilidad que poseen en sus tramos lineales, vemos que en todos los casos resultan lineales solamente en una rango acotado de a_w , restringido como máximo a la mitad inferior del espectro ($a_w < 0,50$). Todo esto se traduce en que la desviación de la linealidad de estos gráficos indica que a altas a_w la cantidad sorbida por el sorbente es menor que lo predicho por la isoterma (Zug, 2002). Con todo, la teoría de sorción del modelo de BET ha sido criticada por diferentes razones, en primer lugar porque estima que la tasa de

condensación de la primera capa es igual a la tasa de evaporación de la segunda capa; en segundo lugar considera que la energía de unión de todas las moléculas de agua de la primera capa es la misma, y por último asume que la energía de unión del resto de capas es igual a la del agua pura. A pesar de todo, este modelo se ha considerado útil para definir el contenido en humedad óptimo para las operaciones de desecación, y para mantener la estabilidad de los alimentos durante el almacenamiento, además de estimar el área superficial de un alimento (Van den Berg, 1991; Al-Muhtaseb *et al.*, 2002).

Posiblemente, entre otros motivos las desventajas anteriores condujeron a Guggenheim, Anderson, y de Boer a modificar la ecuación de BET, contemplando la sorción desde un enfoque algo diferente. El modelo resultante, conocido como GAB, representa una extensión refinada del modelo de BET, en el que entiende que el estado de las moléculas de agua en la segunda capa y superiores son iguales entre sí y distintas a las de la monocapa, pero diferentes a las del agua pura (Al-Muhtaseb *et al.*, 2002). Es decir, este modelo de sorción homogéneo contempla las modificaciones que sufre el agua en la multicapa (Bizot, 1983). Analizando el modelo propuesto, vemos que sobre el modelo de BET ésta ecuación introduce un tercer parámetro, el *factor de corrección* (k), que mide la diferencia de potencial químico estándar entre las moléculas de esta segunda etapa y aquellas pertenecientes a la fase masiva, o dicho de otro modo, la diferencia entre la energía de interacción entre las moléculas de la multicapa y las del agua pura. Si k es menor a la unidad, se estimará una sorción menor a la predicha por BET (Zug, 2002). Además, la constante energética del modelo de BET pasa a denominarse en el nuevo modelo GAB *constante de Guggenheim* (G), y representa la diferencia de energía de interacción entre las moléculas de la monocapa y las moléculas de la multicapa (Van den Berg y Bruin, 1981; Bizot, 1983; Moreira *et al.*, 2010), de modo que cuanto mayor es su valor, más fuertemente se unen las moléculas de agua de la monocapa a la superficie del alimento (Quirijns *et al.*, 2005; Edrisi y Langrish, 2015). La ecuación de GAB está reconocida como la más versátil y ampliamente utilizada en estudios de sorción de humedad en alimentos, y como ya se ha dicho anteriormente, fue recomendada por el Proyecto Europeo COST90 para la realización de estos estudios (Wolf *et al.*, 1985; McMinn y Magee, 2003). Además, como ya se mencionó en material y métodos, amplía notablemente el rango de aplicabilidad del modelo de BET, hasta valores de a_w próximos a 0,90 (Bizot, 1983; Al-Muhtaseb *et al.*, 2002; Hébrard *et al.*,

2003; Ramesh, 2003; Abramovič y Klofutar, 2006; Toğrul y Arslan, 2007; Moreira *et al.*, 2010; Martín-Santos *et al.*, 2012). Adicionalmente, y como se describirá más adelante (epígrafe 4.4, página 253), el modelo de GAB incorpora la influencia de la temperatura en su formulación a través de las ecuaciones [3.44], [3.45] y [3.46] (Kim y Bhowmik, 1994; Toğrul y Arslan, 2007; Moreira *et al.*, 2010; Martín-Santos *et al.*, 2012).

Del mismo modo que sucedió para el valor monocapa, los valores obtenidos para los parámetros termodinámicos anteriores (C mediante la aplicación del modelo de BET, y G y k mediante el de GAB) son muy similares a los publicados por otros autores en estudios realizados sobre alimentos derivados del trigo. Por ejemplo, de la aplicación de estos dos modelos sobre nuestras muestras experimentales de harina blanca a 20 °C se obtuvieron valores de 18,3751 para C (Tabla 20), 13,6689 para G , y 0,6760 para k (Tabla 21), todos expresados en g H₂O/100 g MS. Furmaniak *et al.* (2009) obtuvieron valores de 11,47 para G , y 0,7571 para k , obtenidos a partir de la aplicación del modelo de GAB sobre datos de sorción de humedad de semolina de trigo a 25 °C. Saad *et al.* (2009) analizaron muestras de harina de trigo a 25 °C usando los dos modelos, y publicaron valores de $18,2 \pm 1,2$ para C , $13,4 \pm 1,5$ para G , y $0,701 \pm 0,046$ para k . En todos los casos, se aprecia claramente que el valor del factor de corrección (k) revela que la tasa de sorción real resulta en todos los casos inferior a la que establece el modelo de BET. Además, los valores de G y k (Tablas 20 y 21) poseen las magnitudes correspondientes a isothermas sigmoides correspondientes a al tipo II de la clasificación de Brunauer, cumpliendo que $G > 2$, y $0 < k \leq 1$ (Blahovec, 2004).

Como se ha señalado anteriormente, las aproximaciones de GAB resultaron inadecuadas para valores de a_w superiores a 0,90, donde muchos sistemas mostraron sorciones mayores a la predicha por el modelo. Esto evidenció que la introducción de la segunda etapa de sorción estaba limitada a una determinada cantidad de capas de sorción y que por lo tanto, existía una tercera etapa de sorción con verdaderas propiedades líquidas como las postuladas por el modelo original de BET (Zug, 2002). Además, aunque estos valores de a_w tan elevados no son frecuentes en nuestras muestras de trigo, uno de los objetivos de nuestro trabajo fue el ensayo de diferentes modelos para cubrir si era posible la totalidad del espectro de a_w . Sobre este particular resulta especialmente útil la aplicación del modelo de Caurie (Caurie, 2005a), ya que

además de aportar nueva información adicional al resto de modelos ensayados, la validez del modelo para valores de a_w superiores a 0,90 se encuentra suficientemente avalada en la bibliografía científica (Jayendra Kumar *et al.*, 2005; Abramovič y Klofutar, 2006).

Por ello, resulta especialmente interesante analizar detenidamente los resultados obtenidos tras la aplicación del modelo de Caurie (Caurie, 2005a). Como se describe en el apartado correspondiente (4.2.10; páginas 214 a 217), éste modelo ofrece al igual que el de GAB un buen ajuste a los datos experimentales, aunque presenta grandes diferencias con los modelos anteriores, debidas principalmente a un nuevo planteamiento de los mecanismos de sorción. En el modelo de GAB (basado en la teoría de sorción de BET), la adsorción de humedad se imagina como un fenómeno ilimitado, organizado en un número infinito de capas de moléculas de agua. Sin embargo, es un hecho que aún expuesto a presiones de vapor de saturación, cualquier sustrato puede adsorber un número limitado de moléculas de agua, determinado por un número finito de centros de adsorción en la superficie del material adsorbente. Así, a medida que la presión de vapor de agua aumenta, esos centros de adsorción aceptarán la unión de un número creciente de moléculas de agua, hasta alcanzar un máximo localizado justo por debajo de la presión de saturación. Caurie desarrolló su modelo abandonando la concepción de la adsorción organizada en infinitas capas de agua de los modelos anteriores y adoptando la idea de que la adsorción de humedad tiene carácter unimolecular (Caurie, 2006; Martín-Santos *et al.*, 2012), de modo que no sólo plantea la adsorción como una repetición de uniones individuales entre molécula de agua y centro de adsorción, sino que nos permite conocer el peso del máximo número de moléculas de agua que el sorbente puede admitir, determinando de este modo el nivel de máxima adsorción o hidratación. El modelo de GAB, que concibe la adsorción organizada en un número infinito de capas, necesita un factor de corrección (k), utilizado para modificar las características de la capa superior y poner fin así al desarrollo de la multicapa en la fase masiva y limitar la adsorción a un valor finito (Caurie, 2006). De este modo, cuando nos encontremos a presión de saturación la adsorción finalizará cuando $a_w = k$ en la isoterma de GAB, y este valor será la presión de vapor de saturación del gas adsorbato. De este modo, Caurie sostiene que el valor de k define el límite del rango de aplicación del modelo GAB, aunque sobre este particular hay que decir que en el

presente trabajo abundan las referencias bibliográficas que defienden la validez del modelo para valores de a_w inferiores a 0,90. Además, Caurie (2006) atribuye al factor de corrección del modelo GAB la capacidad de distinguir si en el sistema obedece a una dinámica de adsorción unimolecular ($k \leq 0.5$), o multimolecular ($k > 0.5$) implicando la segunda capa y superiores.

Ya se ha comentado que el modelo de Caurie se encuentra caracterizado por tres parámetros. Como se ha visto anteriormente, el primero (m_o) representa el peso de las moléculas de agua fuertemente unidas de forma unimolecular a los centros de adsorción disponibles en la superficie del alimento (n , como se verá en breve), y exhibe valores de magnitud muy similar (sobre todo al de GAB). Sin embargo, las diferencias expuestas respecto al enfoque del fenómeno de sorción determinan que los dos parámetros restantes posean un significado completamente diferente a los de los modelos anteriores. Así, el segundo representa la cantidad de volúmenes espaciales independientes capaces de proporcionar alojamiento a una molécula de agua, es decir, el *número de centros de adsorción en la superficie del alimento* (n); el tercer parámetro representa el *peso de las moléculas de agua unidas en los centros primarios de adsorción* del alimento por unidad de volumen espacial ($C^{1/n}$). Es una medida de la *densidad* de las moléculas de agua fuertemente ligadas al alimento en la monocapa. De acuerdo con ello, los valores obtenidos en el presente trabajo (Tabla 22) son similares a los publicados por el creador del modelo (Caurie, 2005a) y por otros autores, toda vez que son escasas las referencias bibliográficas que desarrollan la aplicación de la forma más reciente del modelo (ecuación 3.32). Por ejemplo, aplicando el modelo de Caurie sobre nuestros datos de sorción de humedad de harina blanca a 10 °C se obtuvo un valor de n de 5,9848, y de $C^{1/n}$ de 1,3770 (Tabla 22). Caurie (2005a) aplicó su modelo sobre datos bibliográficos de sorción de humedad pertenecientes a harina de trigo a 20,2 °C publicados por Bushuk y Winkler (1957), obteniendo valores de n de 6,95 y de $C^{1/n}$ de 1,31; ese mismo año publicó en un nuevo trabajo valores de $n/2$ de 4,412 para almidón y 3,136 para trigo, y magnitudes del producto $C^{1/n} \cdot m_o$ de 14,013 para almidón y 13,874 para trigo (Caurie, 2005b). Jayendra Kumar *et al.* (2005) estudian la sorción de humedad a 10 °, 25 ° y 40 °C de “Kheer”, un alimento elaborado a base de leche de búfala, arroz basmati y azúcar, y publican coeficientes de ajuste que permiten obtener valores de 6,2066 para m_o , 2,1369 para $C^{1/n}$ y 2,9044 para n (a 10° C). Del mismo modo, Abramovič y Kľofutar

(2006) emplearon entre otros este modelo para estudiar la sorción de humedad a 25 °C empleando como sustrato dos tipos de goma gellan, de baja y alta acilación, publicando al igual que los autores anteriores los coeficientes de ajuste que permitieron el cálculo de los tres coeficientes. Así, se obtuvieron valores de 5,9580 y 6,3475 para m_o , 1,2779 y 1,4218 para $C^{1/n}$, y 4,6620 y 4,4643 para n , respectivamente.

Por último, el nuevo enfoque de los fenómenos de sorción de humedad que proporciona el modelo de Caurie, no sólo dota de características particulares a los parámetros que lo definen, sino que tal y como se ha señalado anteriormente nos permite estimar en qué puntos del espectro de a_w se sitúan los *límites de adsorción* que delimitan cada una de las tres etapas en las que puede dividirse la isoterma (ver *Introducción*, Figura 7, página 45). Por ejemplo, para las muestras de harina blanca a 10 °C se obtuvo un valor de 0,2774 (Tabla 22) como límite inferior de a_w a partir del cual el agua adsorbida se organiza en multicapas (a_{m_o}), es decir, inmediatamente por encima de la primera y más fuertemente retenida capa de moléculas de agua; también puede interpretarse como el valor de a_w correspondiente a la capacidad de sorción monocapa. En segundo lugar, el modelo estima que el límite superior de la multicapa (a_{nm_o}) corresponde a un valor de a_w de 0,9878, situación que se corresponde con un contenido en humedad de 49,32 g H₂O/100 g MS (nm_o). Por encima de estos valores entramos en el compartimento en el que el agua se retiene más débilmente y en la que posee menor organización estructural (agua de la fase masiva), de modo que continuará adsorbiéndose en este estrato hasta que la a_w alcance el valor de 0,9982 ($m_o^2 = 67,92$ g H₂O/100 g MS), momento en el que se produce el fin de la adsorción ($a_{m_o^2}$). Toda el agua añadida a la harina blanca por encima de ese valor se incorporará al sistema por condensación, no por adsorción (Caurie, 2006; Martín-Santos *et al.*, 2012). Estos resultados fueron similares a los obtenidos por el autor del modelo (harina de trigo a 20,2 °C, datos de humedad de Bushuk y Winkler, 1957), obteniendo valores de 0,2810 para a_{m_o} ($m_o = 0,91$), 0,9970 para a_{nm_o} ($nm_o = 63,3$), y 0,9995 para $a_{m_o^2}$ ($m_o^2 = 82,99$) (Caurie, 2005a). La finalización de la adsorción por debajo de la presión de saturación proporciona una explicación al hecho de que los adsorbentes expuestos a presiones de saturación adsorben estrictamente una cantidad finita y limitada de moléculas de agua, y no las cantidades infinitas postuladas por la teoría de adsorción de BET.

4.3.2. Calidad de los ajustes y rango de aplicabilidad. Idoneidad de los modelos.

Con el fin de ratificar la validez de la gran cantidad de información aportada por los diez modelos matemáticos analizados, se calcularon diferentes estimadores de error. En todos los ajustes lineales practicados en los diferentes modelos y en las regresiones potenciales requeridas por el modelo de Oswin (Tabla 15), se prestó especial atención al valor del *coeficiente de determinación* (r^2), mientras que la naturaleza del ajuste requerido por el modelo de GAB (Tabla 21), determinó el cálculo del *coeficiente de determinación múltiple* (R^2), con un significado análogo al anterior. Adicionalmente, para proporcionar una estimación de la magnitud de las diferencias existentes entre los valores experimentales obtenidos en el laboratorio, y los calculados mediante la aplicación de los diferentes modelos matemáticos (Tablas 13 a 22), se calculó el *error cuadrático medio porcentual* (%RMS).

En primer lugar, los valores r^2 obtenidos (Tablas 13 a 22) indicaron que como norma general los ajustes gozaron de un alto grado de precisión. No obstante, algunos modelos abandonaron esta tendencia dominante y exhibieron errores más elevados. Por ejemplo, para isotermas de harina blanca a 20 °C encontramos valores de r^2 de 0,9993 (Bradley), 0,9987 (Henderson), 0,9919 (Oswin), 0,9928 (Smith), 0,9552 (Halsey), 0,9567 (Kuhn), 0,8560 (Iglesias y Chirife), 0,9988 (BET), 0,9919 (Caurie), y un valor de R^2 de 0,9955 para GAB. Esta muestra se entiende suficientemente representativa del global, puesto que observando las gráficas y resultados obtenidos no se aprecian diferencias significativas en la calidad de los ajustes atribuibles a la modificación de la temperatura.

En segundo lugar, señalar que entre los diferentes indicadores existentes para evaluar la bondad del ajuste, son dos los utilizados mayoritariamente en la bibliografía relacionada con estudios de sorción de humedad en alimentos: el *porcentaje de la desviación media relativa* (frecuentemente representado como %E o %P) (Lomauro *et al.*, 1985a; Al-Muhtaseb *et al.*, 2004a; Abramovič y Klofutar, 2006; Moreira *et al.*, 2010), y el *error cuadrático medio porcentual* (%RMS) (Bizot, 1983; Mok y Hettiarachchy 1990; Jayendra Kumar *et al.*, 2005; Ariahu *et al.*, 2006; Suppakul *et al.*, 2013). Ambos coeficientes se desarrollan en base a la diferencia existente entre valores

experimentales y calculados, y matemáticamente guardan grandes similitudes. Por este motivo, y con la finalidad de contrastar la información proporcionada por ambos, se evaluó la bondad de los ajustes proporcionados por el modelo de Bradley a datos experimentales de harina integral a 10 °C mediante los dos parámetros estadísticos, obteniéndose valores de 1,78 para %E y 2,03 para %RMS (Tabla 13). A la vista de estos resultados puede comprobarse que las diferencias en cuanto a su magnitud son muy reducidas, si bien el segundo arroja valores de error aparentemente más elevados. Al respecto otros autores han llevado a cabo ensayos similares, y así Moreira *et al.* (2010) obtuvieron valores de 2,20 para %E y 2,39 para %E_{RMS} para ajustes obtenidos empleando el modelo de Chung–Pfof sobre muestras de harina de trigo a 20 °C, si bien la fórmula matemática del segundo (%E_{RMS}) presenta una modificación con respecto a la adoptada aquí, consistente en eliminar del numerador la división por los valores experimentales (ecuación [3.41]); este cambio en la fórmula, a pesar de que se observa igualmente la diferencia entre ambos estadísticos, imposibilita obtener argumentos concluyentes. Por ello y para zanjar esta cuestión definitivamente, se abordó el cálculo de los dos estadísticos originales (%E y %RMS) sobre todos los ajustes realizados mediante el empleo del modelo de Henderson (Tabla 14, ratificándose en todos los casos las diferencias observadas anteriormente entre ambos estadísticos en los ensayos practicados sobre los ajustes del modelo de Bradley, mostrando %RMS valores algo superiores a %E; a modo de ejemplo se obtuvieron valores de 1,27 para %E y 1,47 para %RMS en muestras de harina blanca a 20 °C, si bien es cierto que para el salvado las diferencias se tornaron algo mayores (por ejemplo, a 20°C arrojó valores de 4,89 para %E y de 6,18 para %RMS).

A pesar de todo, las diferencias existentes entre ambos no sitúa a ninguno de ellos en clara situación de ventaja, y aunque el primero de ellos parece gozar de mayor popularidad, posiblemente porque arroja una cifra de error ligeramente inferior, en el presente trabajo nos decidimos por emplear el %RMS al igual que Bizot (1983) en su trabajo de transformación cuadrática del modelo original de GAB.

Lógicamente, la bondad de los ajustes practicados será inversamente proporcional al valor de %RMS, es decir, es deseable obtener un valor de este indicador lo más reducido posible. El dilema puede surgir al pretender responder de forma objetiva a la pregunta de qué valor de %RMS resulta admisible para considerar que un

ajuste posee suficiente calidad, o lo que es lo mismo, a partir de qué valor del estadístico debemos considerar que el ajuste no es adecuado. Al respecto, prácticamente la totalidad de los autores que se pronuncian sobre este particular coinciden en considerar que un ajuste es adecuado cuando se obtiene un valor de bondad del ajuste inferior a un 10% (Lomauro *et al.*, 1985a; Mok y Hettiarachchy 1990; McLaughlin y Magee, 1998; Lopes Filho *et al.*, 2002; Al-Muhtaseb *et al.*, 2004a; Shrivhare *et al.*, 2004; Abramovič y Klofutar, 2006; Ariahu *et al.*, 2006; Moreira *et al.*, 2010), independientemente de cuál de los dos parámetros estadísticos se haya aplicado, es decir, algunos lo afirman refiriéndose a $\%E$, y otros hacen lo propio respecto a $\%RMS$. Esta pequeña imprecisión no tiene a nuestro juicio mayor trascendencia que conceder algo más de flexibilidad al valor de error proporcionado por $\%RMS$, debido a que como se ha visto anteriormente arrojará un valor de error superior a $\%E$.

En consecuencia, la magnitud del $\%RMS$ merece especial atención puesto que puede incluso desaconsejar el empleo de un determinado modelo. No obstante, para tomar este tipo de determinación no sólo debemos considerar la bondad del ajuste. Se ha visto en material y métodos que cada uno de los modelos matemáticos para isothermas concibe los fenómenos de sorción de humedad de una manera característica y particular, poseyendo cada uno de ellos un ámbito de aplicación propio y característico, es decir, sólo se verifican en un rango concreto de a_w (Al-Muhtaseb *et al.*, 2002; Sandoval y Barreiro, 2002; Barreiro *et al.*, 2003; Erbaş *et al.*, 2005; Abramovič y Klofutar, 2006); tan sólo unos pocos modelos de isothermas de sorción de humedad se ajustan de forma óptima durante el espectro completo de a_w (Iglesias y Chirife, 1978). Además, y debido al hecho de que la a_w depende entre otros factores de la composición del alimento (Kawai *et al.*, 2015), cada modelo matemático resulta adecuado para un tipo determinado de producto alimenticio (Mcminn *et al.*, 2007). Dicho de otro modo, las isothermas de sorción de humedad de un determinado alimento representan de forma conjunta las propiedades higroscópicas de sus diferentes constituyentes, o lo que es lo mismo, el valor de a_w se encuentra determinado por una combinación de diferentes factores, cada uno de los cuales puede ser predominante en un rango determinado de a_w (Karel, 1973; Iglesias y Chirife, 1978). En consecuencia cada alimento posee un patrón de sorción de humedad propio y característico, lo cual se aprecia fácilmente si comparamos en un mismo sistema de coordenadas las isothermas correspondientes a los

tres alimentos analizados en esta tesis en idénticas condiciones ambientales (Figura 70). Aunque los tres proceden directamente del grano de trigo, en dos de ellos predomina claramente una parte anatómica del mismo: el endospermo en la harina blanca, y las diferentes envolturas en el salvado (como se vio en el apartado 1.3.2.1 de la *introducción*, página 81), mientras que en la harina integral del 100% de extracción se encuentra representado composicionalmente el grano de trigo completo. Esto determina diferencias significativas en la composición de los tres alimentos, que contempladas conjuntamente de un lado con el diferente grado de higroscopicidad propio de cada uno de los diferentes constituyentes (hidratos de carbono solubles e insolubles, proteínas, lípidos, minerales, etc.), y por otra parte, como se ha señalado anteriormente, con la

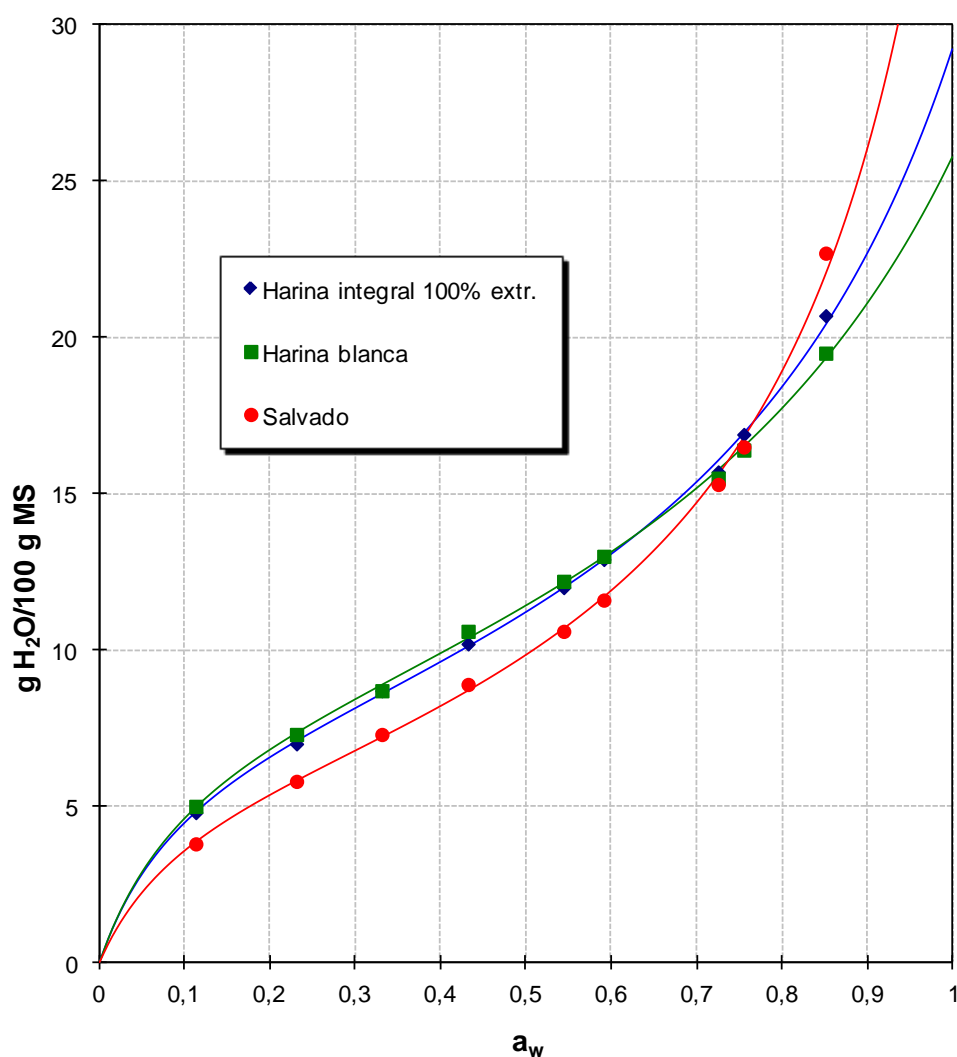


Figura 70. Isotermas de adsorción de humedad a 20°C según el modelo GAB de las tres muestras experimentales .

existencia de un rango de a_w en el que cada biomolécula adsorbe humedad de forma óptima, establecen un patrón de sorción específico para cada uno de ellos. Además, no hay que olvidar el efecto que la molturación ejerce sobre las muestras, puesto que las operaciones de fragmentación mecánica tienen un doble efecto: en primer lugar exponen componentes y partes anatómicas al ambiente, que en el grano completo se encuentran ocultas, y en segundo lugar se produce un aumento de superficie de intercambio inversamente proporcional al tamaño final de las partículas resultantes. De este modo, la harina de trigo tenderá a adsorber mayor cantidad de agua cuando sea sometida a operaciones de moliendas sucesivas (Saad *et al.*, 2009).

Todo ello justifica que los intentos para hallar una ecuación para isothermas de sorción de humedad aplicable de forma generalizada hayan sido infructuosos (Mcminn *et al.*, 2007). Al respecto, antes de emitir un juicio de valor acerca de un determinado modelo matemático basándonos en el valor de su $\%RMS$, hay que considerar cómo concibe las uniones entre el sustrato y las moléculas de agua, si contempla las interacciones entre las diferentes moléculas de agua, la organización de las mismas en diferentes estratos, y en definitiva, todas las características inherentes a los fenómenos de sorción de humedad. Para ello se muestra particularmente interesante disponer de una visión conjunta de los valores de $\%RMS$ obtenidos para todos los modelos (Tabla 23), y puesto que se vio que un determinado modelo matemático aplicado sobre una muestra concreta proporciona ajustes de calidades similares a las tres temperaturas estudiadas (al igual que con los valores r^2), el efecto se muestra sobradamente eligiendo cualquiera de ellas, y se evita al mismo tiempo sobrecargar la tabla de datos innecesarios, por lo se muestran a modo de ejemplo los valores de $\%RMS$ para todas las muestras a 20° C. Finalmente, en la última columna se consigna el rango de a_w que se ha considerado válido para cada modelo tras analizar cuidadosamente las isothermas y los resultados obtenidos, y teniendo en cuenta en todo momento los valores previamente publicados por otros autores en la literatura científica (véase material y métodos).

Observando los valores $\%RMS$ se pueden apreciar dos efectos. En primer lugar, si nos desplazamos por la tabla en sentido vertical se aprecia claramente que cada modelo matemático proporciona un ajuste de diferente calidad al analizar un alimento determinado, y en segundo lugar, el desplazamiento en sentido horizontal por la tabla demuestra que cada modelo proporciona ajustes de diferentes calidades al aplicarse

Tabla 23. Calidad de los ajustes (%*RMS*) y rango de a_w válido de los diferentes modelos matemáticos ensayados para isotermas de sorción de humedad a 20° C.

<i>Modelos matemáticos</i>	<i>%RMS</i>			<i>Rango de a_w</i>
	<i>Harina integral</i>	<i>Harina blanca</i>	<i>Salvado hoja</i>	
<i>Bradley</i>	2,30	1,14	11,71	0,05-0,95
<i>Henderson</i>	2,64	1,47	6,18	0,05-0,90
<i>Oswin</i>	2,57	3,69	1,59	0,05-0,95
<i>Smith</i>	1,05	2,89	3,36	0,30-0,95
<i>Halsey</i>	8,17	8,95	6,87	0,10-0,80
<i>Kuhn</i>	8,46	8,24	8,67	0,15-0,60
<i>Iglesias y Chirife</i>	22,98	23,36	22,38	* N.A. (0.10-0.80)
<i>BET</i>	2,16	1,66	1,02	< 0,50
<i>GAB</i>	1,10	1,25	1,71	< 0,90
<i>Caurie</i>	2,57	3,69	1,59	Todo el rango

* N.A.: No adecuado.

sobre alimentos diferentes. De ello se puede deducir que cada modelo matemático resulta más apropiado para un tipo determinado de producto alimenticio, hasta el punto de que, como se verá en breve, algunos se encuentran especialmente indicados para un tipo de sustrato determinado. Además, algunos modelos sólo explican adecuadamente los fenómenos de sorción de humedad en un intervalo determinado de humedades relativas. Al respecto, Iglesias y Chirife (1978) ya señalaron que únicamente existen unos pocos modelos que se ajusten adecuadamente para todo el rango de a_w y que proporcione resultados precisos para diferentes tipos de alimentos. A continuación se desarrollan estos aspectos para cada modelo matemático.

4.3.2.1. Modelo de Bradley.

En su modelo Bradley (1936) asumió que la superficie del solvente es de naturaleza polar. La primera capa se adsorbe por un fuerte dipolo inducido y este dipolo polariza la segunda capa, la cual polariza la tercera y así sucesivamente. En la ecuación que lo caracteriza (ecuación [3.1], véase *material y métodos*) el parámetro A es función de los grupos polares adsorbentes, y B se encuentra relacionado con el momento dipolar

del vapor adsorbido, incluyendo un término característico de las moléculas adsorbidas sobre los sitios primarios de sorción del alimento. Bradley desarrolló su modelo en un intento de proporcionar una teoría general que explicase la condensación de vapor sobre sustratos sólidos finamente divididos, lo que a priori hace suponer unos ajustes de gran calidad sobre las muestras experimentales de nuestro trabajo. Como se puede apreciar en la Tabla 13, el modelo proporcionó ajustes muy buenos sobre los datos de sorción de humedad de las dos muestras de harina (integral, con $\%RMS$ de 2,03-2,45; y blanca, con $\%RMS$ de 0,80-1,72); sin embargo, la calidad de los ajustes sobre los datos de salvado fue notablemente inferior ($\%RMS$ de 11,55-11,80), alcanzando niveles que recomiendan el empleo de otro modelo para el estudio de este último sustrato. Y es que aunque las tres muestras proceden de la molturación del grano de trigo, son diferentes en su composición química, toda vez que incorporan diferentes partes anatómicas del grano (que como se ha visto anteriormente poseen diferente composición química). Con todo, y tras observar detenidamente las isotermas obtenidas (Figuras 37, 38 y 39), coincidimos con Hoover y Mellon (1950) en otorgar validez al modelo en el rango de a_w comprendido entre 0,05 y 0,95.

4.3.2.2. Modelo de Henderson.

Este modelo, fundamentado en una expresión semi-teórica basada en la teoría de adsorción de Gibbs, es uno de los más ampliamente utilizados. Son muchos los autores que han obtenido ajustes satisfactorios aplicando este modelo sobre muestras de diferentes tipos de alimentos (Boquet *et al.*, 1978; Jouppila y Roos, 1997; Ariahu *et al.*, 2006; Peng *et al.*, 2007; Barrozo, *et al.*, 2008; Cervenka *et al.*, 2008; García-Pérez *et al.*, 2008; Siniija y Mishra, 2008; Furmaniak *et al.*, 2009), y aunque como ya hemos visto no son abundantes las referencias bibliográficas dedicadas al análisis de la sorción de humedad en harina de trigo, existen trabajos publicados en los que se emplea este modelo (Henderson, 1952) sobre datos de sorción de humedad de alimentos ricos en almidón (Chirife e Iglesias, 1978), entre los que existe incluso alguna referencia sobre derivados del trigo (Erbaş *et al.*, 2005). Es más, algunos investigadores han encontrado este modelo como el más adecuado para describir el comportamiento de la sorción de humedad en alimentos ricos en almidón (Sopade y Ajisegiri, 1994). Esta afirmación se ve respaldada por los resultados obtenidos en el presente trabajo (Tabla 14), de modo

que las isothermas y los valores de $\%RMS$ obtenidos muestran que el modelo proporciona ajustes excelentes sobre las muestras de harina (integral, con $\%RMS$ de 2,28-2,91; y blanca, con $\%RMS$ de 1,08-1,72), mientras que sobre las de salvado la calidad de los ajustes, aún siendo buena ($\%RMS$ de 5,45 a 7,02), es algo inferior a las anteriores. De hecho, la muestra de harina blanca, que es la más rica en almidón de las tres analizadas, obtiene los mejores ajustes ($\%RMS$ de 1,08-1,72).

Además, las isothermas proporcionadas parecen gozar de validez en el rango completo de a_w (Figuras 40, 41 y 42), de acuerdo con los resultados obtenidos por otros autores (Arslan y Toğrul, 2006), e incluso algunos obtienen los mejores ajustes usándolo entre otros modelos (Johnson y Brennan, 2000). Teniendo en cuenta que por el contrario existen algunas referencias en las que el empleo de este modelo no ha proporcionado ajustes válidos (Al-Muhtaseb *et al.*, 2004a), según los datos obtenidos en nuestro trabajo proponemos restringir su rango de aplicabilidad adoptando una solución de compromiso entre los resultados obtenidos en el mismo y los publicados previamente para alimentos ricos en almidón (Chirife e Iglesias, 1978; Al-Muhtaseb *et al.*, 2002) que confieren validez a éste modelo en el intervalo de a_w comprendido entre 0,05 y 0,80, y los aportados por Erbaş *et al.* (2005) que defienden su validez entre 0,20 y 0,90 para alimentos preparados a base de trigo, y por tanto aceptar con reservas los valores situados fuera del rango de a_w comprendido entre 0,05 y 0,90.

4.3.2.3. Modelo de Oswin.

El modelo empírico desarrollado por Oswin (1946) ha sido ampliamente utilizado para estudiar la sorción de humedad en diferentes alimentos, proporcionando en la mayoría de las ocasiones ajustes de elevada calidad. Es más, varios trabajos científicos manifiestan que habiendo empleado varios modelos matemáticos sobre sus datos experimentales, los mejores resultados se han obtenido mediante el uso de la ecuación de Oswin (Boente *et al.*, 1996; Abramovič y Klofutar, 2006; Lee y Lee, 2008). Esto se encuentra en concordancia con los resultados obtenidos en el presente estudio (Tabla 15), de modo que el modelo proporciona buenos ajustes a los datos de las tres muestras analizadas ($\%RMS$ de 1,06 a 3,81).

Además, en las representaciones gráficas (Figuras 43, 44 y 45) las isothermas exhiben un ajuste excelente en todo el rango de a_w en el que se desarrollan los datos

experimentales. Al respecto Abramovič y Klofutar (2006) consideran válido el modelo para el espectro completo de a_w , mientras que Lee y Lee (2008) reducen ligeramente el rango de aplicabilidad del modelo a valores de a_w comprendidos entre 0,08 y 0,96 en estudios de sorción de humedad de determinadas setas (*Inonotus obliquus* L.). Todo ello se encuentra en concordancia con Boquet *et al.* (1978), que afirmaron que entre otros, el de Oswin era uno de los modelos bi-paramétricos más versátiles para describir isotermas de sorción de humedad en alimentos (Jayendra Kumar *et al.*, 2005), y el mejor para describir las isotermas de sorción de humedad de productos ricos en almidón (incluyendo harina de trigo), siendo también razonablemente bueno para carne y vegetales (Al-Muhtaseb *et al.*, 2002). Con todo, y de acuerdo con la bibliografía directamente relacionada, es acertado considerar válido este modelo para valores de a_w comprendidos entre 0,05 y 0,95, aún sabiendo que los valores situados fuera de este intervalo, tal y como apoyan algunos autores, pueden resultar igualmente válidos hasta 0,98, afirmación ésta que cobra fuerza al comparar las isotermas obtenidas con las proporcionadas por otros modelos válidos en éstos rangos.

4.3.2.4. Modelo de Smith.

Al principio del presente capítulo se ha comentado que dos modelos, el de Smith y el de Iglesias y Chirife, escapaban aparentemente a la norma general, exhibiendo isotermas tipo III en vez de tipo II. Este hecho se explica por razones bien distintas para cada uno de los dos modelos. A continuación analizaremos el primero de ellos.

La razón por la que las isotermas obtenidas mediante el modelo de Smith parecen mostrar una morfología tipo “J” propia de las isotermas del tipo III de la clasificación de Brunauer, y no como sería de esperar de tipo “S” o sigmoidal, característica del tipo II de la clasificación antes mencionada y propia de alimentos ricos en almidón, está fundamentada en la propia naturaleza del modelo. Smith (1947) desarrolló un modelo empírico para describir la porción final de isotermas de sorción de humedad de biopolímeros de alto peso molecular. Fundamentó su modelo en la hipótesis de que existen dos fracciones diferentes de agua adsorbida sobre una superficie seca; la primera muestra un calor de condensación mayor de lo normal y debería esperarse que siguiera una cinética de sorción tipo Langmuir. Smith desarrolló

su modelo excluyendo ésta primera fase, y contemplando únicamente la segunda fracción, que tan sólo puede formarse después de que la primera haya sido adsorbida; él consideró que esta segunda fracción se organiza en multicapas de moléculas de agua condensadas, que una vez formada impide cualquier posible evaporación de la capa inicial (Al-Muhtaseb *et al.*, 2002).

Puesto que la descripción de esta capa inicial hace que se identifique rápidamente con la monocapa definida anteriormente por otros modelos, y ya que conocemos el valor de la *capacidad de sorción monocapa* de nuestras muestras experimentales gracias a otros modelos aplicados previamente (BET, GAB o Caurie), a todos los efectos procede restringir el ámbito de aplicación del modelo de Smith para valores de a_w superiores al correspondiente al contenido en humedad del mencionado valor monocapa. Así, por ejemplo, al valor m_o de 7,8932 g H₂O/100 g MS, obtenido sobre muestras de harina blanca a 20° C mediante el empleo del modelo de Caurie (Tabla 22), le corresponde una a_w próxima a 0,28, valor a partir del cual los incrementos en el contenido de humedad de la muestra se organizan en multicapas de moléculas de agua, que es precisamente el estrato para el cual Smith desarrolló su modelo. Esto determina que como solución conjunta para nuestras tres muestras experimentales los ajustes proporcionados por este modelo se consideren válidos únicamente para valores de a_w superiores a 0,30, de modo que se repitieron los ajustes considerando únicamente los valores experimentales superiores a este valor. Las nuevas isothermas arrojaron valores de %RMS considerablemente inferiores (por ejemplo, para harina blanca a 20° C el valor %RMS pasó de ser de 9,75 a 2,89; Tabla 16). Este mismo procedimiento fue seguido por Arslan y Toğrul (2006), quienes habiendo encontrado inicialmente que el modelo de Smith proporcionaba ajustes satisfactorios (con un %E inferior a un 10%) a sus datos experimentales en todo el rango de a_w , finalmente publicaron que éste modelo proporcionaba buenos ajustes para isothermas de té en el rango comprendido entre 0,40 y 0,90, tras comparar detenidamente los valores de bondad del ajuste con otros modelos ensayados. Cardoso y Pena (2014) al aplicar este modelo obtuvieron ajustes que exhibieron la misma debilidad en la zona de baja a_w .

En cuanto al límite superior del rango de aplicabilidad, con una simple observación de las isothermas obtenidas (Figuras 46, 47 y 48) se puede apreciar la calidad de los ajustes proporcionados en la zona de mayor humedad, por lo que no

parece conveniente establecer restricciones sobre este particular. Así lo entendieron Abramovič y Klofutar (2006), que lo encuentran válido para cualquier valor de a_w superior a 0,60. No obstante, teniendo en consideración los datos publicados por otros investigadores como Erbaş *et al.* (2005), que encontraron que el modelo proporcionaba los mejores ajustes en el rango comprendido entre 0,20 y 0,80, y Al-Muhtaseb *et al.* (2004a) que encontraron que entre varios modelos ensayados, el modelo de Smith proporcionó los mejores ajustes sobre datos experimentales de almidón en polvo en el rango comprendido entre 0,35 y 0,95.

Finalmente, cabe señalar que la forma de “J” de las isothermas antes referida se debe a que si se aplica éste modelo a valores de a_w inferiores al correspondiente al valor monocapa, se están atribuyendo a la primera parte de la isoterma (contenidos de humedad hasta la formación de la monocapa) las características propias de la segunda (organización en multicapa), lo que lógicamente no es adecuado y debe evitarse.

4.3.2.5. Modelo de Halsey.

Halsey (1948) desarrolló un modelo semi-empírico (ecuación [4.1]) a partir de una revisión de la teoría de BET para explicar la sorción en multicapas situadas a una distancia relativamente grande de la superficie. El autor asumió que la energía potencial de una molécula de sorbente (agua en el caso de nuestras muestras experimentales) varía de forma exponencialmente proporcional a su distancia de la superficie, de modo que será tanto menor cuanto más alejada se halle de la superficie adsorbente. Además, estimó que la magnitud del parámetro B (ecuación [4.1]) caracteriza el tipo de interacción existente entre el vapor y el sólido. Van den Berg (1991) ratificó la validez de éste modelo para representar adecuadamente datos de sorción de humedad que determinen isothermas de los tipos I, II y III de la clasificación de Brunauer.

$$a_w = \exp \left[-\frac{A}{RT} \left(\frac{m}{m_0} \right)^B \right] \quad [4.1]$$

Tal y como se ha señalado en material y métodos, Iglesias y sus colaboradores transformaron esta ecuación en dos revisiones sucesivas (Iglesias *et al.*, 1975a; Iglesias y Chirife, 1976d), dando lugar a formas matemáticas equivalentes pero de aplicación más sencilla. Aunque la forma matemática original nos permite calcular la capacidad de

sorción monocapa (m_o) (Al-Muhtaseb *et al.*, 2002; Furmaniak *et al.*, 2009), no es ésta la razón de la inclusión del modelo en este trabajo, toda vez que este objetivo queda satisfecho mediante tres modelos diferentes (BET, GAB y Caurie). De modo que para simplificar el procedimiento se empleó la ecuación transformada (ecuación [3.8], véase material y métodos, página 152) por Iglesias y Chirife (1976d) sobre los datos experimentales de sorción de humedad de las tres muestras analizadas, proporcionando ajustes aceptables en todos los casos (tabla 4.13/Tabla 17).

Éste modelo ha sido ampliamente utilizado en ciencia y tecnología de los alimentos para la descripción de datos de sorción de humedad (Basu *et al.*, 2006; García-Pérez *et al.*, 2008; Goula *et al.*, 2008; Siniya y Mishra, 2008; Tirawanichakul *et al.*, 2008). Boquet *et al.* (1978) utilizaron varios de los modelos mencionados anteriormente para diversos tipos de alimentos y encontraron que la ecuación de dos parámetros más versátil era la de Halsey (Jayendra Kumar *et al.*, 2005), proporcionando los mejores ajustes para algunos alimentos como por ejemplo, lentejas (Iglesias y Chirife, 1976c). Igualmente, Furmaniak *et al.* (2009) obtuvieron los ajustes más precisos aplicando este modelo sobre datos de sorción de mejorana y café, pero por el contrario sobre datos de sorción de semolina los ajustes fueron los peores, lo cual ratifica la especificidad que tiene cada modelo para determinados tipos de alimentos. Al respecto, otros investigadores no han conseguido obtener ajustes con la precisión mínima aceptable sobre sus datos experimentales (Al-Muhtaseb *et al.*, 2004a; Goula *et al.*, 2008; Lee y Lee, 2008). Todo lo anterior justifica un análisis minucioso de los resultados mostrados por nuestras tres muestras experimentales, tras el cual podemos decir que aunque exhibe los valores de $\%RMS$ más elevados de los modelos analizados hasta ahora (excepto para el caso particular de los ajustes proporcionados por el modelo de Bradley sobre las muestras de salvado), los valores se mantuvieron en todos los casos dentro del umbral de aceptabilidad anteriormente referido ($\%RMS < 10\%$), y similares a los publicados por otros investigadores para alimentos ricos en almidón. Así, la media aritmética de todos los valores de bondad del ajuste ($\%E$) de isothermas de semolina obtenidas a todas las temperaturas estudiadas por Erbaş *et al.* (2005) mediante el uso de este modelo fue de 6,81, algo más bajos que los de nuestras muestras ($\%RMS$ de 6,77 a 9,11; Tabla 17). Estos autores califican el modelo como uno de los más adecuados para describir la sorción de humedad en este tipo de alimentos.

Observando las gráficas obtenidas (Figuras 49, 50 y 51) se aprecia claramente que las isothermas no proporcionan buenos ajustes en la zona de menor humedad (Furmaniak *et al.*, 2009), lo cual es explicable debido a la naturaleza del modelo (concebido tal y como se ha dicho para explicar la sorción en multicapas situadas a una distancia relativamente grande de la superficie), e igualmente pierden precisión en la zona de mayor humedad, efecto éste mucho más pronunciado en las dos muestras de harina que en las de salvado. Erbaş *et al.* (2005) afirmaron que el buen ajuste del modelo a los datos de sorción de humedad de muestras de semolina y harina confirma que la adsorción de humedad en estos alimentos tiene lugar en multicapas, tal y como describe el modelo, hecho que lo hace adecuado para este tipo de productos alimenticios. Sobre este particular, Iglesias *et al.* (1975a) e Iglesias y Chirife (1976d) afirmaron que la ecuación de Halsey podría utilizarse para describir 220 isothermas de sorción de humedad obtenidas a partir de 69 alimentos diferentes, en el rango de a_w comprendido entre 0,10 y 0,80 (Al-Muhtaseb *et al.*, 2002; Ahmat *et al.*, 2014). De acuerdo con ello se practicaron nuevamente los ajustes utilizando únicamente los valores experimentales pertenecientes al rango citado, observándose en ellos una ligera mejora en los valores de %RMS. Así, considerando los ajustes de este modelo sobre datos de humedad de equilibrio de harina blanca a 20° C, el valor de %RMS pasó de 8,95 para el rango de a_w completo, a 7,45 cuando se adoptó el rango propuesto por Iglesias and Chirife (1976d). A la vista de estos resultados, se consideró que la magnitud de la mejora resultó tan reducida que no justifica la exclusión de datos experimentales a la hora de aplicar los ajustes, así que se optó por aplicar el modelo sobre la totalidad de los datos experimentales como se recoge en la Tabla 17, pero considerando en todo caso el modelo válido en el rango propuesto por los autores anteriores, puesto que se muestra coincidente con lo observado en las isothermas obtenidas.

4.3.2.6. Modelo de Kuhn.

Este modelo teórico está considerado como uno de los clásicos en estudios de sorción de humedad, y aunque varios investigadores han empleado tanto la ecuación original como diferentes modificaciones posteriores para obtener isothermas de sorción de humedad de diferentes alimentos (Roy *et al.*, 2000; Akanbi *et al.*, 2006; Hayoglu y

Gamli, 2007; Acosta-Esquivarosa *et al.*, 2010), lo cierto que su empleo posee una difusión algo menor que los modelos analizados hasta ahora, de modo que es más difícil disponer de datos comparativos de otros alimentos en los que se haya empleado.

En el presente estudio se eligió la forma matemática empleada por Labuza *et al.* (1972) (ecuación [3.11], véase *material y métodos*, página 153), puesto que es la empleada en la bibliografía existente con mayor frecuencia.

Tras estudiar detenidamente las publicaciones disponibles, se vio que son pocos los investigadores que se pronuncian sobre el rango de aplicabilidad de este modelo, y entre los que sí lo hacen existe diversidad de opiniones. Esta falta de consenso entre los diferentes autores suscitó que inicialmente el modelo se aplicara sobre la totalidad de los datos experimentales. Desafortunadamente, los ajustes obtenidos arrojaron valores de error muy elevados (por ejemplo, para harina blanca a 20° C, $r^2 = 0,87$ y $\%RMS = 22,08$), lo que motivó como en otros modelos anteriores la repetición del procedimiento considerando válidos diferentes rangos de a_w ; en primer lugar se ensayaron los propuestos por los investigadores que se pronuncian sobre este particular, y a continuación otros que se consideraron pertinentes. Al respecto, Labuza *et al.* (1972) usaron este modelo para describir los contenidos de humedad de equilibrio de leche deshidratada para a_w inferiores a 0,50 (Pollio, 1985), intervalo éste en el que otros investigadores han obtenido los mejores ajustes, con coeficientes de determinación $r = 0,960$ para ajustes sobre datos de sorción de humedad de semillas de cacao (Sandoval y Barreiro, 2002), y 0,999, 0,997 y 0,998 para el mismo tipo de estudios pero en este caso sobre malta de cebada a 15, 25 y 35 °C (Barreiro *et al.*, 2003). Es más, analizando la sorción de humedad de dos tipos distintos de goma gellan, Abramovič y Klofutar (2006) obtuvieron ajustes adecuados ($r^2 = 0,978$ y 0,986) ampliando el límite superior del rango de aplicabilidad del modelo hasta valores de a_w próximos a 0,75. Incluso algunos autores rebasan este límite superior, de modo que Ko *et al.* (1999) publicaron que el modelo de Kukun describió de forma adecuada los datos experimentales de sorción de humedad de setas *Shiitake* en el rango de a_w comprendido entre 0,11 y 0,84 (Lee y Lee, 2008).

Estos resultados justificaron la repetición de los ensayos sobre los datos experimentales del presente trabajo eliminando los valores situados fuera de estos

intervalos, pero los resultados obtenidos no fueron tan buenos como cabía esperarse. De este modo, los ajustes sobre datos de harina blanca a 20 °C fueron mediocres ($r^2 = 0,902$ y $\%RMS = 14,63$) cuando se eliminaron los datos experimentales situados por encima de una a_w superior a 0,75, no llegando la bondad del ajuste a superar el umbral de aceptabilidad (situado como ya hemos visto en torno al 10%). Sin embargo, cuando se eliminaron de los ajustes los datos situados a a_w superiores a 0,50 (valor aproximado, recuérdese que la magnitud de la a_w decrece al aumentar la temperatura) se obtuvieron ajustes con errores más reducidos (harina blanca a 20 °C, $r^2 = 0,960$ y $\%RMS = 7,24$). Incluso se practicaron ajustes restringidos únicamente para $a_w < 0,40$ (harina blanca a 20 °C, $r^2 = 0,986$ y $\%RMS = 3,77$). Lógicamente, cuanto menor número de datos experimentales se incluye en un ajuste, mejores valores de r^2 y $\%RMS$ se obtienen, pero desafortunadamente se pierde mayor cantidad de información, puesto que se deja sin estudiar un fragmento mayor del espectro de a_w . Por tanto se hace necesario alcanzar una solución de compromiso sobre la cuestión del rango en el que es válido este modelo para este tipo de muestras experimentales, para lo cual nos resultará particularmente útil el estudio de las isothermas proporcionadas en todos los casos.

Tras el análisis de las gráficas (Figuras 52, 53 y 54) descubrimos algo cuya posibilidad habíamos considerado previamente: el modelo no se ajusta bien en la fracción de menor humedad de las isothermas. Esto es explicable desde el conocimiento de la propia naturaleza del modelo, puesto que Kuhn en 1964 lo ideó intentando explicar matemáticamente los fenómenos de condensación capilar, que como se ha visto anteriormente no sobrevienen hasta superar valores de a_w más elevados, y en ningún caso por debajo de los valores correspondientes a la *capacidad de sorción monocapa* (valor que conocemos previamente gracias a otros modelos aplicados), etapa ésta en la que las nuevas moléculas incorporadas al sistema no se unirán a la superficie del alimento hasta que todos los sitios primarios de adsorción se encuentren ocupados por moléculas de agua. Por ello se pensó que la calidad de los ajustes podría mejorar si eliminábamos valores experimentales situados precisamente en la zona de baja humedad anteriormente señalada, de modo que se repitieron todos los ajustes referidos anteriormente excluyendo en primera instancia los datos experimentales correspondientes al primer valor (a_w de 0,113 para las tres temperaturas), y a continuación excluyendo además el segundo (a_w de 0,234, 231 y 216). Todas las

isotermas resultantes obtuvieron mejores estadísticos, de modo que eligiendo por ejemplo los ajustes sobre muestras de harina blanca a 20 °C restringidos a valores de a_w inferiores a 0,50, arrojaron valores de $r^2 = 0,976$ y $\%RMS = 2,90$ eliminando el primer valor ($0,231 < a_w < 0,50$), y $r^2 = 0,969$ y $\%RMS = 2,49$ eliminando los dos primeros valores ($0,331 < a_w < 0,50$). Sin embargo, esta aparente mejora resulta ser ficticia dado que se debe más bien a la disminución de la incertidumbre al considerar un número inferior de valores para el cálculo de los errores, que a un ajuste de mayor calidad a los datos experimentales. Por ello a la hora de aplicar el procedimiento no se considera adecuado eliminar datos experimentales en la zona de baja humedad, aunque el modelo no explique bien la sorción de humedad en esta fracción de la isoterma.

Con todo ello, y teniendo en cuenta los estimadores de error de todos los ajustes diferentes practicados mediante esta ecuación, y habiendo analizado detenidamente las isotermas resultantes, se puede considerar que las isotermas que explican de forma más adecuada la sorción de humedad de las muestras derivadas del trigo son las obtenidas eliminando los tres datos experimentales de mayor a_w (a 20° C, a_w de 0,725, 0,755 y 0,851), lo cual establece un límite superior aproximado de $a_w = 0,60$. Los valores de $\%RMS$ obtenidos ratificaron que los ajustes fueron adecuados, incluso los practicados sobre datos de sorción a 10° C que se situaron sobre el umbral de aceptabilidad anteriormente referido, arrojando los valores de error más elevados (harina blanca a 10 °C, $\%RMS = 10,18$, Tabla 18). Aunque el ajuste practicado eliminando los cuatro valores de a_w más elevada aparenta ser ligeramente mejor (harina blanca a 10° C, $r^2 = 0,938$ y $\%RMS = 9,15$), en realidad esa ligera diferencia no justifica la pérdida de aplicabilidad del modelo rebajando el límite superior de a_w hasta 0,50 como máximo.

Respecto al límite inferior el valor proporcionado por Ko *et al.* (1999), se puede considerar una buena aproximación, ya que en ninguno de los ajustes practicados sobre harina integral, harina blanca o salvado puede considerarse que el modelo explica de forma correcta los fenómenos de sorción de humedad cuando nos situamos en valores de a_w inferiores a 0,15. En definitiva, el modelo de Kuhn puede aplicarse sobre muestras experimentales de productos derivados del trigo de forma válida únicamente en el rango comprendido entre 0,15 y 0,60. Además, de los modelos analizados hasta ahora es éste el que probablemente describe peor la sorción de humedad en este tipo de alimentos.

Otros autores que han ensayado diferentes modelos sobre un sustrato también han obtenido los valores de error más elevados para este modelo (Shivhare *et al.*, 2004).

4.3.2.7. Modelo de Iglesias y Chirife.

Estos autores, tan prolíficos en el campo de la sorción de humedad en alimentos, diseñaron en 1978 una ecuación empírica para obtener isothermas de sorción de humedad de frutas y productos relacionados, y tan sólo tres años más tarde publicaron una fórmula modificada aumentando su aplicabilidad (Iglesias y Chirife, 1981). En la literatura científica existente no es difícil encontrar referencias que utilizan cualquiera de las dos formas matemáticas para el estudio de la sorción de humedad en alimentos (Maskan y Göğüş, 1997; Johnson y Brennan, 2000; Erbaş *et al.*, 2005; Arslan y Toğrul, 2006; Kaleta y Górnicki, 2007; Vega-Gálvez *et al.*, 2008).

Respecto a los valores de $\%RMS$ obtenidos a partir de los ajustes practicados a los datos experimentales, en todos los casos resultaron muy elevados (comprendidos entre 22,38 y 23,66, Tabla 19), resultados que por sí solos y sin necesidad de análisis complementarios desaconsejan el empleo del modelo en este tipo de sustrato. No obstante, se investigó para intentar identificar la causa de la escasa calidad de los ajustes practicados.

Observando las gráficas obtenidas (Figuras 55, 56 y 57) se ratifican los malos resultados de $\%RMS$ obtenidos. Además, vemos que el modelo proporciona isothermas que escapan a la morfología sigmoideal propia de las isothermas tipo II de la clasificación de Brunauer, la esperada para este tipo de alimentos y prácticamente generalizada en los modelos analizados; las gráficas obtenidas tienen forma de “J” y podrían clasificarse como pertenecientes al tipo III de la clasificación anterior. Sin embargo, en este caso la razón de ello es bien distinta a la que condicionó aparentemente este tipo de isothermas en el modelo de Smith. Y es que el propósito de Iglesias y Chirife fue proponer una ecuación empírica que pudiera utilizarse para describir el comportamiento de la sorción de humedad en una amplia variedad de frutas y productos relacionados con alto contenido en azúcares (Iglesias y Chirife, 1978; Al-Muhtaseb *et al.*, 2002). Si además, se tiene en cuenta que las isothermas de tipo III son características de este tipo de alimentos, no es de extrañar que las gráficas obtenidas posean esta morfología. Por

tanto, los malos ajustes obtenidos se explican en este caso por una inadecuación del modelo al sustrato, ya que no ha sido concebido para este tipo de alimentos.

En la bibliografía científica existen referencias que apoyan el empleo de ese modelo, y otras que lo desaconsejan. De este modo, tras estudiar la sorción de humedad de 19 muestras de alimentos con alto contenido en azúcares (entre ellas distintas frutas, remolacha, sacarosa, y un gel de glucosa y almidón) los autores confirieron validez al modelo en el rango de a_w comprendido entre 0,10 y 0,80 (Iglesias y Chirife, 1978). Más concretamente, y a modo de ejemplo, el modelo se ajustó adecuadamente (% error = 2,2, coeficiente de correlación = 0,9979) a datos de sorción de humedad a 30 °C de las muestras de gel de glucosa y almidón en el rango de a_w comprendido entre 0,20 y 0,80. Johnson y Brennan (2000) obtuvieron los mejores ajustes mediante este modelo frente a los de Henderson, Halsey, BET y GAB, aplicado sobre datos de sorción de muestras de plátano pretratadas por infusión húmeda a 40, 50 y 60 °C (%E de 4,17, 3,49 y 5,89, respectivamente). Vega-Gálvez *et al.* (2008) obtuvieron ajustes adecuados aplicándolo sobre datos de sorción de papaya, el mismo sustrato empleado por Udomkun *et al.* (2015) para la obtención de isothermas de sorción de humedad de tipo III. Sin embargo, no es difícil hallar referencias que revelan ajustes de escasa calidad referidas a este modelo. Así, aunque Hossain *et al.* (2001) manifestaron haber obtenido para este modelo los peores resultados de entre siete modelos aplicados sobre datos de sorción de piña a 20, 30, 40 y 50 °C, publicaron resultados admisibles en cuanto a la calidad de los ajustes practicados (valores de r^2 comprendidos entre 0,755 y 0,804, y RMSE de 7,942). Maskan y Göğüş (1997) fueron más allá y publicaron que sus resultados revelaron que el modelo de Iglesias y Chirife no puede ser aplicado a muestras de pasta de pistacho para predecir el comportamiento del agua en este alimento. Aún más, Arslan y Toğrul (2006) lo encontraron inadecuado (valores de %E comprendidos entre 10,10 y 11,66) para la representación de sus datos de adsorción y desorción a 25, 35 y 45 °C de té. Aunque existe alguna referencia de su empleo con éxito (valores de %E comprendidos entre 6,97 y 14,77) en muestras de alimentos derivados del trigo (Erbaş *et al.*, 2005), lo cierto es que desconocemos la composición química detallada de estos alimentos (*semolina* y *farina*), y no sabemos si llevan azúcares añadidos en su formulación, lo que justificaría estos resultados.

Teniendo en cuenta lo anterior, y tomando como base la observación tanto de las isothermas obtenidas como de los valores de r^2 y $\%RMS$, el modelo de Iglesias y Chirife no resulta adecuado para describir los procesos de sorción de humedad en ninguna de las tres muestras experimentales de harina integral, harina blanca y salvado. Otros autores que han ensayado diferentes modelos en otros estudios, también han obtenido los valores de error más elevados para los modelos de Iglesias y Chirife y Kuhn (Shivhare *et al.*, 2004).

4.3.2.8. Modelo de BET.

Este modelo representa un hito fundamental en la interpretación de isothermas de sorción de humedad (particularmente útil para tipos II y III de la clasificación de Brunauer), desde una concepción del agua organizada en multicapas (Timmermann, 1989). Tal y como se ha señalado anteriormente, probablemente este modelo sea el más ampliamente utilizado desde que Brunauer, Emmet y Teller lo publicaron en 1938 (Chirife e Iglesias, 1978; Rizvi, 1995; Ramesh, 2003; Ariahu *et al.*, 2006). En el epígrafe dedicado al estudio de los parámetros obtenidos (apartado 4.3.1) se han señalado las principales características que definen cómo conciben los mecanismos de sorción de humedad los modelos de BET, GAB y Caurie, por lo que no cabe repetirlas, en consecuencia se abordará directamente la discusión de los resultados obtenidos para estos tres modelos.

A la hora de aplicar el modelo de BET hay que tener en cuenta que, como en modelos anteriores, solamente explica de forma correcta los procesos de sorción de humedad en un rango concreto de a_w . Las abundantes referencias bibliográficas que se pronuncian sobre este particular proponen diferentes límites para el rango de aplicabilidad del modelo, pero todas coinciden en situarlo en la mitad inferior del espectro de a_w . Sanni *et al.* (1997) ensayaron ocho modelos diferentes para estudiar la sorción de humedad de dos alimentos preparados a partir de raíces de mandioca, *fufu* y *tapioca*, y obtuvieron los peores ajustes (para *fufu* a 25 °C, *coeficiente de correlación* = 0,7353, y $\%E$ = 68,442) aplicando el modelo de BET sobre el espectro completo de a_w . La aplicación del modelo sobre datos de sorción de humedad de las muestras experimentales considerando el espectro completo de a_w proporcionó resultados indicativos de ajustes de escasa calidad (harina blanca a 20° C, r^2 = 0,8554 y $\%RMS$ =

143,74), por lo que se abordó la eliminación de datos experimentales para así restringir el rango válido y obtener ajustes adecuados.

Al-Muhtaseb *et al.* (2002) admiten el rango de a_w válido propuesto por Timmerman *et al.* (2001) en estudios sobre almidón de trigo, y proponen el modelo adecuado para ajustar datos de sorción de humedad de varios alimentos diferentes únicamente en el intervalo de a_w comprendido entre 0,05 y 0,35. Otros autores amplían ligeramente el rango, y así Arslan y Toğrul (2006) lo consideran válido para cualquier valor de a_w inferior a 0,40 en estudios de sorción de humedad de té (adsorción a 25 °C, $r^2 = 0,9919$ y $\%E = 4,971$), y poco más tarde ratifican el mismo rango (adsorción a 25 °C, $r^2 = 0,9980$ y $\%E = 3,535$) cambiando el sustrato objeto de estudio por nueces sin cáscaras (Toğrul y Arslan, 2007). Igualmente, Saad *et al.* (2009) obtuvieron ajustes de gran calidad (harina nativa, $r^2 = 0,9980$, y $\sum |ex-cal| = 0,266$) sobre datos de sorción de humedad de muestras de harina de trigo sometida a molturaciones sucesivas, empleando únicamente los datos experimentales contenidos en el intervalo de a_w entre 0 y 0,40. McMinn *et al.* (2007) consideran que el modelo proporciona una descripción adecuada de datos experimentales de sorción de humedad de muestras de galletas y copos de avena sometidos a distintos métodos de horneado (por ejemplo, datos a 20 °C de galleta horneada con microondas, $\%E = 4,56$) dentro del rango de a_w comprendido entre 0,03 y 0,45. Goula *et al.* (2008) van aún más allá, publicando que solamente ajustaron utilizando el modelo de BET los datos experimentales con $a_w < 0,50$ porque más allá de este valor el modelo fracasa y no es capaz de predecir el comportamiento del agua adecuadamente. Barreiro *et al.* (2003) manifestaron que este modelo proporcionó los mejores ajustes ($r^2 > 0,998$ en todos los casos) sobre datos de malta de cebada restringidos al mismo rango ($a_w < 0,50$). Incluso algunos autores han señalado un límite superior más elevado. Así, Erbaş *et al.* (2005) corroboran el rango de a_w comprendido entre 0,20 y 0,60 propuesto por Labuza (1984) para este modelo, publicando un valor promedio de todos los errores pertenecientes a los distintos ajustes practicados mediante la ecuación de BET, de $\%E = 9,42$.

En consecuencia, se consideró adecuado probar el modelo con los datos experimentales restringidos a la mitad inferior del espectro ($a_w < 0,50$), obteniéndose ajustes de gran calidad, de modo que el coeficiente de correlación r^2 resultó en todos los ajustes superior a 0,99, y el valor $\%RMS$ osciló entre 2,63 (harina blanca a 10 °C) y 0,70

(salvado a 30° C), como puede observarse en la Tabla 20. Así, y a la vista de las isothermas obtenidas (Figuras 59, 61 y 63), se ratificó la adecuación del modelo para describir la sorción de humedad en las muestras experimentales para valores de a_w inferiores a 0,50, si bien al aproximarnos a este límite superior se comienza a evidenciar que al superar estos valores el modelo predice sorciones de agua superiores a las que realmente han tenido lugar. No obstante, los ajustes obtenidos poseen la calidad suficiente como para que no tenga justificación la repetición de los ajustes eliminando algún valor experimental adicional, y en este caso posee mayor significación contar con un rango de aplicabilidad más amplio. En definitiva, se puede concluir que el modelo describe adecuadamente el comportamiento del agua en las muestras experimentales en el rango de a_w comprendido entre 0 y 0,50, si bien hay que aceptar con precaución la información contenida en las proximidades del límite superior ($0,45 < a_w < 0,50$).

4.3.2.9. Modelo de GAB.

Éste ha sido reconocido como el modelo más versátil de los existentes en la literatura científica (Al-Muhtaseb *et al.*, 2004a; Furmaniak *et al.*, 2009), puesto que proporciona la mejor descripción del comportamiento del agua en los procesos de sorción de humedad sobre un amplio rango de actividades de agua, razones por las que fue elegido por un grupo de investigadores en Ciencia Tecnología de los Alimentos de la antigua “Europa del Este” pertenecientes al proyecto COST90 (Bizot, 1983; Van den Berg y Bruin, 1981; Al-Muhtaseb *et al.*, 2004a); además, fue adoptado como ecuación estándar para describir isothermas de sorción de humedad por la *American Society of Agricultural Engineers* (ASAE, 1995). Probablemente estas razones justifican que éste modelo, junto al de BET, sea uno de los utilizados con mayor frecuencia para estudiar los procesos de sorción de humedad en una gran variedad de alimentos diferentes (Wang y Brennan, 1991; Kim y Bhowmik, 1994; Sanni *et al.*, 1997; Roy *et al.*, 2000; Barreiro *et al.*, 2003; Erbaş *et al.*, 2005; Jayendra Kumar *et al.*, 2005; McMinn *et al.*, 2007; Goula *et al.*, 2008; Lee y Lee, 2008; Furmaniak *et al.*, 2009; Gazor y Chaji, 2010; Moreira *et al.*, 2010; Martín-Santos *et al.*, 2012; Pollatos *et al.*, 2013; Ahmat *et al.*, 2014).

La aplicación del modelo sobre los datos experimentales proporcionó ajustes excelentes, con coeficientes de determinación R^2 superiores a 0,99 en todos los casos,

excepto para las muestras de salvado a 10 °C y 20 °C para las que se obtuvieron valores de R^2 de 0,9812 y 0,9877, respectivamente (Tabla 21). Como se puede observar en la tabla, los valores de %RMS fueron reducidos, inferiores en todos los casos a 1,71 (salvado a 20 °C) excepto para la muestra de salvado a 30 °C, que arrojó un valor de 2,47. Estos resultados son comparables a los obtenidos por otros investigadores que aplicaron el modelo sobre muestras de alimentos derivados del trigo con similares características. Así, Saad *et al.* (2009) aplicaron el modelo de GAB sobre datos procedentes de diferentes muestras de harina de trigo obteniendo ajustes adecuados, con coeficientes de determinación comprendidos entre 0,997 y 0,998, y el promedio de las diferencias en valor absoluto existentes entre valores de contenido en humedad experimentales y calculados osciló entre 0,138 y 0,190. Moreira *et al.* (2010) aplicaron con éxito el modelo también sobre datos de sorción de humedad a distintas temperaturas (20, 35, 50 y 65 °C) de muestras de harina de trigo, obteniendo valores de r^2 comprendidos entre 0,998 y 0,999, y de calidad de los ajustes (%E) entre 2,30 y 2,42 para isotermas de adsorción de humedad. Hébrard *et al.* (2003) emplearon el modelo de GAB como herramienta para evaluar la influencia del tamaño de partícula (analizaron cuatro categorías comprendidas entre < 200 μm , y < 630 μm) y de la temperatura (25, 35 y 45 °C) sobre las propiedades de sorción de muestras de sémola de trigo duro, obteniendo buenos ajustes ($0,993 < r^2 < 0,998$). Otros investigadores han desarrollado estudios similares, y así, Murrieta-Pazos *et al.* (2014) aplicaron con éxito el modelo sobre datos experimentales de sorción de humedad de sémola de trigo duro de seis calibres diferentes (semolinas desde < 160 μm hasta <500 μm , además de un calibre “en bruto”), obteniéndose las mayores similitudes con nuestros resultados en el tamaño más reducido (0-160 μm). Estos resultados parecen estar relacionados con la superficie específica de la partícula, y los cambios que se producen en la matriz proteica como consecuencia de la difusión de humedad. A altos valores de a_w , se producen enlaces entre diferentes partes de la proteína, alterando su estructura y ocasionando aglomeración. Esto también se traduce en un aumento en el tamaño de los gránulos de almidón. Jacobs *et al.* (2015) también han encontrado que el tamaño de partícula condiciona las propiedades de hidratación del pan de trigo. Por último, Erbaş *et al.* (2005) también emplearon el modelo de GAB sobre datos de humedad de muestras de

semolina y harina a diferentes temperaturas, obteniendo ajustes adecuados, aunque no en todos los casos (valores de %E comprendidos entre 3,80 y 20,11).

La observación de las gráficas resultantes (Figuras 64, 65 y 66) ratifica la gran calidad de los ajustes practicados en todo el rango ocupado por las muestras experimentales, al menos hasta valores de a_w próximos a 0,90 (Bizot, 1983). Muchos autores sostienen que el ámbito de aplicación del modelo de GAB se encuentra firmemente restringido a valores de a_w inferiores a 0,90 (Van den Berg y Bruin, 1981; Aguerre *et al.*, 1989; Hébrard *et al.*, 2003; Pollatos *et al.*, 2013), y en este contexto Timmermann y Chirife (1991) estudiaron la sorción de humedad en muestras de almidón mediante el empleo de una forma de la ecuación de GAB, encontrando que las isothermas obtenidas revelaron que a valores de a_w por encima de aproximadamente 0,90 se producía un cambio en el estado físico del agua adsorbida en el almidón, comportándose de forma más parecida a las del estado líquido puro que las presentes en las capas precedentes. Esto se traduce en que para valores de a_w superiores a 0,90 el modelo GAB predice sorciones inferiores a las que realmente tienen lugar en el alimento (Zug, 2002). Este fenómeno puede apreciarse claramente comparando las gráficas obtenidas mediante este modelo, con las que proporcionan otros modelos que se expresan adecuadamente en el extremo de mayor a_w , como por ejemplo los modelos de Bradley, Oswin, Smith, y Caurie. No obstante, en la bibliografía existente no es difícil hallar referencias que apoyan la validez del modelo por encima de ese límite, y así Al-Muhtaseb *et al.* (2004a) le conceden validez hasta $a_w = 0,95$, si bien es cierto que examinando los valores de bondad de los ajustes obtenidos éstos son muy superiores a los nuestros (%E de 10,3, 10,8 y 15,0 para ajustes de datos de humedad de muestras de almidón de patata a 30, 45 y 60° C, respectivamente). Barreiro *et al.* (2003) publicaron ajustes adecuados ($0,978 < r^2 < 0,993$) referidos a ajustes de datos de sorción de humedad de muestras de malta de cebada, con el mismo límite superior ($a_w < 0,95$). Pollatos *et al.* (2013) incrementan este valor hasta $a_w = 0,97$ obteniendo buenos ajustes ($0,96 < r^2 < 0,99$) sobre datos de sémola de trigo duro, y Abramovič y Klofutar (2006) amplían el rango de aplicabilidad hasta 0,98 analizando muestras de dos tipos de goma gellan: de baja acilación ($r^2 = 0,983$ y %E = 4,1) y de alta acilación ($r^2 = 0,968$ y %E = 6,1).

A la vista de los resultados obtenidos, y tras compararlos con los demás modelos analizados, considerando las tres muestras experimentales a las tres temperaturas del estudio, podemos decir que el modelo de GAB es el que se ajusta mejor de forma global a los datos de humedad de equilibrio de las muestras analizadas (Figuras 64 a 66 y Tabla 21). Otros autores han obtenido resultados similares en estudios comparativos entre diferentes modelos de ajuste para isothermas de sorción de humedad. Así, Lomauro *et al.* (1985b) evaluaron la calidad de los ajustes de 88 isothermas de leche, café, té, oleaginosas, especias, y alimentos ricos en almidón, y tomando como criterio que para obtener un buen ajuste el indicador de la bondad del ajuste debía ser inferior a 5, el modelo de GAB proporcionó buenos ajustes a más del 75% de las isothermas estudiadas. Por otro lado, Sanni *et al.* (1997) emplearon ocho modelos diferentes para estudios de sorción de *fufu* y *tapioca*, dos alimentos derivados de la mandioca, y entre ellos obtuvieron los mejores ajustes para el modelo de GAB. Goula *et al.* (2008) obtuvieron igualmente los mejores resultados a partir de esta ecuación en un estudio de sorción de humedad de muestras de pulpa de tomate desecado mediante seis modelos diferentes, publicando valores de r^2 de 0,996 y $\%E = 3,49$. Más recientemente, Edrisi y Langrish (2015) han encontrado en este modelo los mejores ajustes ($R^2 \geq 0,99$ en todos los casos, y $\%E$ entre 3,6 y 7,0) sobre datos de polvo de zumo de naranja desecado.

4.3.2.10. Modelo de Caurie.

La forma matemática empleada para este modelo es relativamente reciente (Caurie, 2005a), aunque el autor ya había publicado anteriormente formas matemáticas para isothermas de sorción de humedad (Caurie, 1970, 1971). Se ha discutido anteriormente que este modelo, además de explicar el comportamiento del agua en los alimentos desde un enfoque diferente al de los demás, desde la concepción de los mecanismos de sorción de humedad como un fenómeno unimolecular, proporciona información que nos permite estimar el estado del agua adsorbida en cualquier punto de la isoterma desde el establecimiento de mecanismos que nos permiten conocer los límites de las tres zonas de la isoterma.

Los ajustes proporcionados mediante la aplicación de este modelo a nuestros datos experimentales fueron de gran calidad, arrojando en cualquier caso valores de r^2 comprendidos entre 0,9910 y 0,9996, y $\%RMS$ entre 1,06 y 3,81 (Tabla 22). Estos

resultados son semejantes a los publicados por otros autores, y así Jayendra Kumar *et al.* (2005) publicaron valores de $\%RMS$ de 13,60, 2,19 y 3,70 para ajustes mediante este modelo de datos de sorción de humedad de “Kheer” a 10, 25 y 40 °C. Abramovi Klofutar (2006) también aplicaron este modelo exitosamente sobre dos tipos de goma gellan, de baja acilación ($r^2 = 0,996$ y $\%RMS = 4,3$) y alta acilación ($r^2 = 0,998$ y $\%RMS = 2,8$), a 25 °C. De la misma forma, Cervenka *et al.* (2008) obtuvieron resultados excelentes (valores de $\%E$ de 1,71, 1,39 y 1,02, a 20, 25 y 30 °C, respectivamente) mediante la aplicación de este modelo en estudios de sorción de humedad de muestras de pan de jengibre. Por último, Bingol *et al.* (2012) usaron este modelo en estudios de sorción de humedad de ocho variedades diferentes de arroz, obteniendo resultados adecuados solamente para la mitad de ellas.

Al analizar las representaciones gráficas (Figuras 67, 68 y 69) se pueden extraer varias conclusiones. En primer lugar, se aprecia claramente que reflejan fielmente la gran calidad de los valores numéricos obtenidos para los diferentes estimadores de error, mediante isothermas que aparentemente se desarrollan adecuadamente a través del espectro completo de a_w , no apreciándose diferencias de gran magnitud entre los valores experimentales y los calculados. Además, merece la pena dedicar especial interés a la zona de mayor humedad cuando nos situamos en valores próximos a 0,90 y superiores, precisamente donde presenta sus mayores debilidades el modelo GAB, que hasta ahora había sido el que mejor había descrito la sorción de humedad en las muestras experimentales. Si comparamos las isothermas de ambos modelos (Figuras 64 a 66 para el primero, y 67 a 69, para el segundo), veremos que en esta zona son claramente diferentes, por lo que se llevaron a cabo comparaciones entre las isothermas del modelo de Caurie y las obtenidas gracias a otros modelos que se ha visto que se expresan adecuadamente en el extremo de mayor a_w , como por ejemplo los modelos de Bradley, Oswin, y Smith. La primera de ellas (Figuras 37 a 39) revela grandes similitudes entre los dos modelos respecto a las dos muestras de harina, apreciándose mejores ajustes mediante el empleo del modelo de Bradley; ligeramente mejores para las muestras de harina integral, y con ventajas más patentes en el caso de la harina blanca. No tiene caso considerar el salvado ya que ya se ha visto que la escasa calidad de los ajustes que proporciona el modelo de Bradley desaconseja su empleo para esta muestra en concreto. Al igual que el modelo anterior, el modelo de Smith (Figuras 46 a 48) aventaja al de

Caurie en las muestras de harina, ligeramente en el caso de la integral, y algo más pronunciadamente en la blanca. Sin embargo, los ajustes proporcionados por el modelo de Caurie tienen mayor calidad que los obtenidos mediante el de Smith para las muestras de salvado. De todos modos, no hay que olvidar que éste último carece de validez en la zona de la isoterma de menor humedad, por lo que la elección del modelo a emplear dependerá del rango de a_w que pretendamos estudiar. Por último, al comparar las gráficas proporcionadas por el modelo de Oswin (Figuras 43, 44 y 45) vemos que son matemáticamente equivalentes a las de Caurie, completamente superponibles. Esto se explica si observamos las formas matemáticas de ambas ecuaciones, planteadas de forma equivalente en cuanto a la variable independiente, que se desarrollará como es habitual a lo largo del eje de abscisas. Sin embargo, las diferencias en cuanto a la variable dependiente (en el eje de ordenadas) quedan asimiladas por el procedimiento matemático empleado, de modo que para la ecuación de Oswin se aplica un ajuste potencial situando en el eje de ordenadas el contenido en humedad (m), mientras que para el de Caurie se aplica un ajuste lineal emplazando en ordenadas el logaritmo natural del contenido en humedad ($\ln m$). Ambos procedimientos originan representaciones gráficas equivalentes, si bien ya se ha visto que el modelo de Caurie aporta mayor cantidad de información, puesto que incluye otras ecuaciones complementarias basándose en una concepción diferente de los fenómenos de sorción de humedad en el alimento.

Finalmente, los resultados obtenidos invitan a considerar válida toda la información proporcionada por este modelo, y contemplar los límites de adsorción calculados como una aproximación de gran utilidad, de modo que describe la sorción de humedad de las muestras experimentales durante todo el rango de a_w . Abramovič y Klofutar (2006) tomaron la misma determinación en base a los resultados obtenidos, y otros investigadores refieren haber obtenido ajustes favorables en rangos amplios de a_w (Jayendra Kumar *et al.*, 2005; Cervenka *et al.*, 2008; Bingol *et al.*, 2012).

4.4. Dependencia de la temperatura.

Como puede observarse en las gráficas obtenidas (Figuras 37 a 69), las isotermas de sorción de humedad exhiben dependencia de la temperatura (Quirijins *et al.*, 2005). Si mantenemos constante la a_w , un incremento de la temperatura llevará asociado un descenso del contenido en humedad de equilibrio de la muestra, lo cual significa que el alimento se hace menos higroscópico (Kaymak-Ertekin y Gedik, 2004; Ariaahu *et al.*, 2006). Esto se traduce en que las muestras absorbieron una cantidad de humedad del ambiente circundante tanto mayor cuanto más baja fue la temperatura del ensayo. Ello es debido a que cuando la temperatura aumenta, el nivel de agitación molecular se incrementa de forma generalizada en todo el alimento, hasta el punto que parte de las moléculas de agua adquieren el nivel de activación necesario para abandonar sus sitios de sorción en el alimento y migrar al ambiente circundante (Palipane y Driscoll, 1992), lo que se traduce en un descenso del contenido en humedad de la muestra. Esta tendencia concuerda con la tesis defendida por McMinn *et al.* (2007), que atribuyen este comportamiento a un descenso en la higroscopicidad del sustrato. Por otro lado, si lo que se mantiene constante es el contenido en humedad de la muestra, un aumento en la temperatura conlleva un incremento en la a_w , lo que en la práctica hace el alimento más susceptible frente a la alteración microbiana (Rockland, 1969; Ariaahu *et al.*, 2006), química y bioquímica. Lógicamente, por tratarse de un contenido en humedad, el valor monocapa (m_o) experimenta la misma tendencia, disminuyendo al aumentar la temperatura. La constante de Guggenheim (G) se comporta de forma análoga, mientras que el factor de corrección (k) varía a la inversa, aumentando cuando aumenta la temperatura (Blahovec, 2004).

En cualquier caso conviene señalar que en ocasiones puede observarse que isotermas de una misma muestra a distintas temperaturas se entrecruzan a partir de un determinado valor de a_w , invirtiéndose para valores superiores a éste el comportamiento anterior, de modo que un incremento de la temperatura conllevará un aumento del contenido en humedad de equilibrio de la muestra. Así, varios investigadores atribuyen este fenómeno a fenómenos de solubilización de azúcares, y así, Saravacos *et al.* (1986) lo observaron en isotermas de sorción de humedad de uvas pasas a 20 y 35 °C. Bellagha *et al.* (2008) lo hallaron en isotermas pertenecientes a tres cultivares de dátiles a 5, 25 y 40 °C, cuando la a_w rebasó valores 0,45 ó 0,55; sin embargo, apuntaron que el fenómeno

no se presentó cuando las temperaturas fueron superiores a 40 °C. Estos autores justifican este hecho afirmando que por encima de 40° C la tasa de disolución de los azúcares es tal que compensa en el sentido contrario y no se observa el efecto. Moreira *et al.* (2010) notificaron que se produjo al rebasar la a_w valores próximos a 0,60 en muestras de harina de castaña, pero no lo observaron sobre muestras de trigo sometidas a las mismas condiciones experimentales, lo cual refuerza la relación causa-efecto entre este fenómeno y la presencia de determinados azúcares en la muestra. En definitiva, si nos centramos en las isothermas de las muestras experimentales analizadas en el presente trabajo, hay que señalar que este efecto anómalo sólo se observa tan sólo en unos pocos modelos matemáticos, y precisamente en aquellos que no poseen una bondad del ajuste elevada; además normalmente se localiza fuera de su rango de aplicabilidad, por lo que la presencia de este comportamiento anómalo más bien parece deberse a un defecto de precisión que al reflejo de alguna anomalía, toda vez que la mayoría de los modelos carecen de este efecto.

En cualquier caso, resulta muy conveniente cuantificar esta dependencia de la temperatura. Ya se ha indicado en *material y métodos* que el modelo de GAB ya tiene en cuenta el efecto de la temperatura en su formulación, por lo que considerando conjuntamente el trabajo realizado previamente y los excelentes resultados obtenidos mediante su aplicación, se intuyó que sería suficiente para estudiar ésta dependencia térmica, siguiendo un procedimiento análogo al de otros investigadores (Kim y Bhowmik, 1994; Ariaahu *et al.*, 2006; Moreira *et al.*, 2010). Tal y como era de esperar, tratándose los fenómenos de sorción de humedad de cinéticas fisicoquímicas simples de transferencia de materia y energía, la dependencia de la temperatura de las isothermas de sorción de humedad proporcionadas por este modelo se expresa mediante diferentes ecuaciones tipo Arrhenius (ecuaciones [3.44], [3.45] y [3.46]), que en el presente trabajo se aplicaron a los datos experimentales en su forma logarítmica o linealizada (Kaleemullah y Kailappan, 2007) tal y como se detalla en *material y métodos* (ecuación 3.47). Las rectas obtenidas, sus correspondientes coeficientes de determinación (r^2), y los factores energéticos propios y característicos de cada parámetro se recogen en la Tabla 24.

Como se puede apreciar, mediante la aplicación del ajuste propuesto al valor monocapa (m_o) se obtiene un factor (ΔH) que representa la energía necesaria para unir o

Tabla 24. Funciones que relacionan la temperatura (T) con los parámetros del modelo GAB, sus correspondientes estimadores de error (coeficiente de determinación r^2) y magnitud de los factores energéticos (kJ/mol).

<i>Muestra</i>	<i>Parámetro</i>	<i>Función</i>	r^2	<i>Factores energéticos</i>	
Harina integral	m_o	$\ln m_o = 1,617 + 135,675 \frac{1}{T}$	0,9993	ΔH	-1,128
	G	$\ln G = -1,820 + 1298,423 \frac{1}{T}$	0,9999	$H_o - H_m$	-10,796
	k	$\ln k = -0,112 - 58,779 \frac{1}{T}$	0,9491	$\lambda - H_m$	0,489
Harina blanca	m_o	$\ln m_o = 1,751 + 118,833 \frac{1}{T}$	0,9994	ΔH	-0,988
	G	$\ln G = -1,730 + 1275,125 \frac{1}{T}$	0,9993	$H_o - H_m$	-10,602
	k	$\ln k = -0,061 - 97,469 \frac{1}{T}$	0,9805	$\lambda - H_m$	0,810
Salvado hoja	m_o	$\ln m_o = 1,446 + 117,427 \frac{1}{T}$	0,9999	ΔH	-0,976
	G	$\ln G = -3,287 + 1682,065 \frac{1}{T}$	0,9997	$H_o - H_m$	-13,985
	k	$\ln k = -0,098 - 19,515 \frac{1}{T}$	0,8990	$\lambda - H_m$	0,162

romper la primera monocapa de agua en el sistema sólido-agua (Soekarto y Steinberg, 1981). Este parámetro disminuye cuando aumenta la temperatura, coincidiendo con lo observado por McLaughlin y Magee (1998) en estudios de sorción de humedad de muestras de patatas. Realizando un cálculo análogo sobre la constante de Guggenheim (G), se aprecia un efecto más marcado al variar la temperatura. Así, el valor obtenido para este parámetro (por ejemplo, para las muestras de harina integral del 100% de extracción, $H_o - H_m = 10,796$ kJ/mol) es muy superior al obtenido para la monocapa (harina integral del 100% de extracción, $\Delta H = 1,128$ kJ/mol). Sin embargo, esta tendencia no se ha observado claramente para k . Varios investigadores han encontrado que, en general, los valores de k permanecen constantes (ceranos a 0,74, Tabla 21) para muchos alimentos ricos en almidón (Chirife *et al.*, 1992) y harina de trigo (Román-Gutiérrez *et al.*, 2002). Teniendo en cuenta que G representa la diferencia entre los calores de sorción de la monocapa y de la multicapa, y k la diferencia entre esta última y

la del agua pura, la variación de estos parámetros con la temperatura sugiere que el calor de sorción de la multicapa y el del agua pura se modifican en magnitudes muy similares, mientras que el de la monocapa varía en mayor magnitud, lo que se traduce en una modificación más evidente en G . Este efecto puede explicarse si tenemos en cuenta que el agua que se relaciona más íntimamente con el sustrato es el de la monocapa, por lo que es más susceptible de “heredar” propiedades del sustrato con el que se relaciona (recordemos la “memoria” del agua), y establecer uniones con el alimento fuertemente condicionadas por la naturaleza química y bioquímica del mismo. De este modo, la diferente composición de las distintas partes anatómicas del trigo está presente en las distintas muestras experimentales, y así la presencia de compuestos insolubles (celulosa, lignina, etc.) en el salvado condiciona el patrón de sorción de las muestras que incorporan estas macromoléculas. Obsérvese que las diferencias entre las entalpías de la monocapa y la multicapa (Tabla 24) son significativamente mayores en el salvado (-13,985 kJ/mol) que en las dos muestras de harina, y en la harina integral (-10,796 kJ/mol) ligeramente superiores a las calculadas para la harina blanca (-10,602 kJ/mol). Esta hipótesis se ratifica observando cómo influye la temperatura en k , y es fácil apreciar mayores similitudes entre el agua de la multicapa y el agua pura, sobre todo en el salvado, en el que ambas entalpías se diferencian tan sólo en 0,162 kJ/mol (Tabla 24), también debido a la naturaleza bioquímica de las muestras.

4.5. Calor isostérico.

Ya se ha señalado que los alimentos y sus productos derivados son sistemas complejos en cuanto a su estructura y composición, de modo que contienen gran número de macromoléculas con diferentes grados de higroscopicidad (almidón, celulosa, etc.), de modo que cualquier alimento exhibirá sitios de unión para el agua con diferentes grados de actividad. Así, los diferentes grupos polares de los polímeros hidrófilos presentes poseen un rango de actividad frente a la sorción de humedad, que puede modificarse elevándose o disminuyendo por la simple adición o sustracción de agua; se piensa que durante los mecanismos de sorción de humedad pueden producirse cambios en las dimensiones y geometría de estos polímeros que incrementen o

disminuyan el rango de actividad en los sitios de sorción. La adsorción tiene lugar inicialmente en los sitios más activos, requiriendo la mayor energía de interacción. A medida que estos sitios van siendo progresivamente ocupados por moléculas de agua, la adsorción tiene lugar sobre sitios de unión menos activos, requiriendo en este caso una cantidad de calor más reducida (Hébrard *et al.*, 2003).

Teniendo en cuenta estas consideraciones, y conscientes de la importancia tecnológica de los resultados, se abordó el cálculo del *calor isostérico neto* (q_{st}), también conocido como *entalpía diferencial*, utilizando los dos métodos descritos en el epígrafe 3.2.5. (*Material y Métodos*). Puesto que el procedimiento experimental se ha llevado a cabo en el laboratorio en condiciones de temperatura y humedad relativa (presión de vapor o a_w) constantes, para obtener datos de humedad de equilibrio en condiciones isostéricas (contenido en humedad constante) se hace necesario el empleo de las isothermas de sorción de humedad obtenidas previamente. De este modo, se asignaron para ambos métodos valores constantes de contenido en humedad (m) comprendidos entre 2,5 y 30 g H₂O / 100 g MS, separados por intervalos regulares de 5 g H₂O / 100 g MS.

En el primer procedimiento, el método basado en la ecuación de Clausius–Clapeyron propuesto por Tsami (1991), mediante la aplicación directa de las isothermas obtenidas por el uso del modelo de GAB se obtuvieron los valores de a_w correspondientes a los diferentes contenidos de humedad constantes anteriormente mencionados, y a partir de ellos se representó gráficamente $\ln a_w$ frente a $1/T$ para cada contenido de humedad (ecuación [3.48], Figura 71), a las tres temperaturas estudiadas (10, 20 y 30 °C). Las gráficas resultantes fueron líneas rectas que mostraron mayor dependencia térmica a bajos contenidos de humedad. De la pendiente de estas rectas ($-q_{st}/R$) se calculó el calor isostérico neto. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 25. Tal y como puede comprobarse en la Figura 71, el q_{st} es independiente de la temperatura. Tsami *et al.*, (1990) señalaron un comportamiento similar para varios productos alimenticios.

Para el segundo método se siguió un procedimiento similar, pero usando en este caso las isothermas obtenidas mediante la aplicación del modelo de Caurie. En esta ocasión se representó $\ln[a_w/(1-a_w)]$ frente a $1/T$ (ecuación [3.53]), empleando los

mismos contenidos de humedad constantes que en el primer método, y a las mismas temperaturas. Al igual que en método anterior, la pendiente $((-q_{st}/2)/R)$ nos permitió calcular el calor isostérico neto. Todos los resultados se muestran en la Tabla 25.

Resulta particularmente interesante representar gráficamente estos resultados, para apreciar las variaciones que se producen en la magnitud del q_{st} al modificar el contenido de humedad de la muestra (Figuras 72, 73 y 74). Como puede verse, en todas las muestras existe un marcado incremento en los calores isostéricos cuando descende en contenido en humedad. Así, para contenidos de humedad muy reducidos, inferiores al 5% en base seca, los valores tendieron a ser máximos (por ejemplo, para $m = 2,5$ las muestras de salvado arrojaron valores máximos de q_{st} de -13.55 y -13.81 kJ/mol, Tabla 25, usando los métodos basados en las ecuaciones de Clausius–Clapeyron o Caurie, respectivamente), lo cual demuestra que a estos niveles la unión del agua con el alimento se lleva a cabo con gran tenacidad. Sin embargo, un ligero incremento en el contenido de humedad de las muestras se traduce en un marcado descenso en la magnitud de este parámetro, que no suaviza su tendencia hasta alcanzar valores

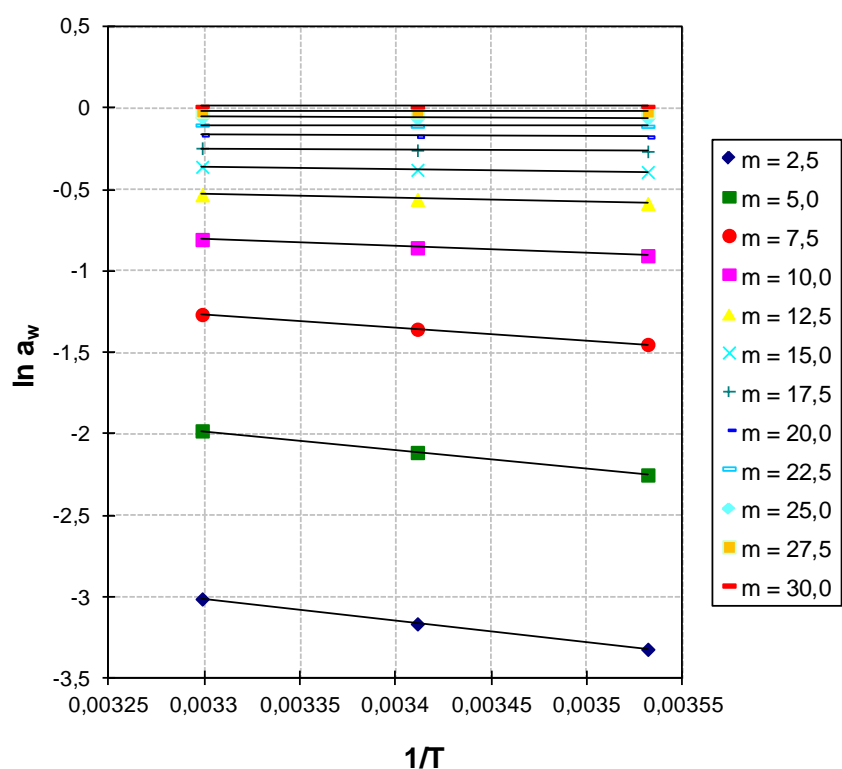


Figura 71. Linealización de la ecuación [3.48] a diferentes contenidos de humedad (m) constantes pertenecientes a las muestras experimentales de harina integral de trigo.

Tabla 25. Valores de calor isostérico neto (q_{st} , en kJ/mol) de las tres muestras analizadas, obtenidos aplicando las ecuaciones de Clausius-Clapeyron (C-C) y de Caurie a diferentes contenidos constantes de humedad de equilibrio (m , en g H₂O/100 g MS) a las tres temperaturas estudiadas.

m	<i>Harina integral</i>		<i>Harina blanca</i>		<i>Salvado</i>	
	C-C	Caurie	C-C	Caurie	C-C	Caurie
2,5	-11,0302	-12,3936	-10,4049	-8,6088	-13,5499	-13,8072
5,0	-9,6574	-9,1590	-9,2762	-4,5627	-9,7834	-11,4618
7,5	-6,5586	-7,2669	-6,6763	-2,1959	-4,8736	-10,0899
10,0	-3,5400	-5,9244	-3,6773	-0,5167	-2,4036	-9,1165
12,5	-1,9284	-4,8831	-1,8629	0,7859	-1,3832	-8,3614
15,0	-1,1332	-4,0323	-0,9454	1,8501	-0,8955	-7,7445
17,5	-0,6996	-3,3129	-0,4509	2,7499	-0,6251	-7,2230
20,0	-0,4370	-2,6898	-0,1568	3,5294	-0,4579	-6,7711
22,5	-0,2643	-2,1402	0,0333	4,2169	-0,3461	-6,3726
25,0	-0,1435	-1,6485	0,1644	4,8319	-0,2668	-6,0161
27,5	-0,0547	-1,2037	0,2595	5,3883	-0,2080	-5,6936
30,0	0,0129	-0,7977	0,3312	5,8962	-0,1628	-5,3992

próximos a 10 g H₂O / 100 g MS, en las gráficas obtenidas mediante la ecuación de Clausius–Clapeyron. Para mayores contenidos en humedad, los valores del q_{st} se aproximaron suavemente a cero, lo cual indica que a estos niveles existe agua en forma libre (McMinn y Magee, 2003). Los resultados obtenidos son comparables a los publicados por Hébrard *et al.* (2003) para semolina de trigo duro, Erbaş *et al.* (2005) para semolina y harina, McMinn *et al.* (2007) para galletas y copos de avena, Moreira *et al.* (2010) para harina de trigo, y Edrisi y Langrish (2015) para polvo de zumo de naranja desecado.

Asimismo, nótese que los valores de q_{st} obtenidos mediante el empleo del método de Caurie descienden con el aumento del contenido en humedad con una tendencia más suave que los valores obtenidos usando la ecuación de Clausius–Clapeyron. No en vano son métodos diferentes, y ambos se han apoyado en isothermas diferentes (GAB para el primero, y Caurie para el segundo), pero no hay que olvidar que la ecuación propuesta por Caurie (ecuación [3.53]) es matemáticamente idéntica a la de Clausius–Clapeyron cuando nos encontramos a bajos valores de a_w . Por lo tanto,

los valores de q_{st} obtenidos por ambos métodos en el rango de baja a_w son muy similares, mientras que puede apreciarse fácilmente (Figuras 72, 73 y 74) que a medida que se incrementa la a_w , las gráficas se van separando gradualmente. Estos resultados se explican considerando la diferente concepción de los mecanismos de sorción de humedad de ambos métodos. La gráfica obtenida gracias a la aplicación de la ecuación de Clausius–Clapeyron (señalada en color azul) está basada en isothermas de sorción de humedad obtenidas mediante el modelo de GAB, que como se ha visto concibe la sorción desde un enfoque multimolecular, mientras que el método propuesto por Caurie (señalada con color rojo) se basa en isothermas obtenidas mediante su propio modelo de sorción, que entiende la sorción de humedad como un fenómeno unimolecular. Además, se ha visto previamente que el segundo modelo define cuantitativamente el final de la adsorción, que sobreviene a contenidos de humedad muy superiores (por ejemplo, para harina integral a 10 °C ocurre a una a_w de 0,9968, correspondiente a un $m = 62,75$ g H₂O / 100 g MS, Tabla 22) a los que considera el primer modelo. Esto explica las diferencias observadas entre los dos métodos.

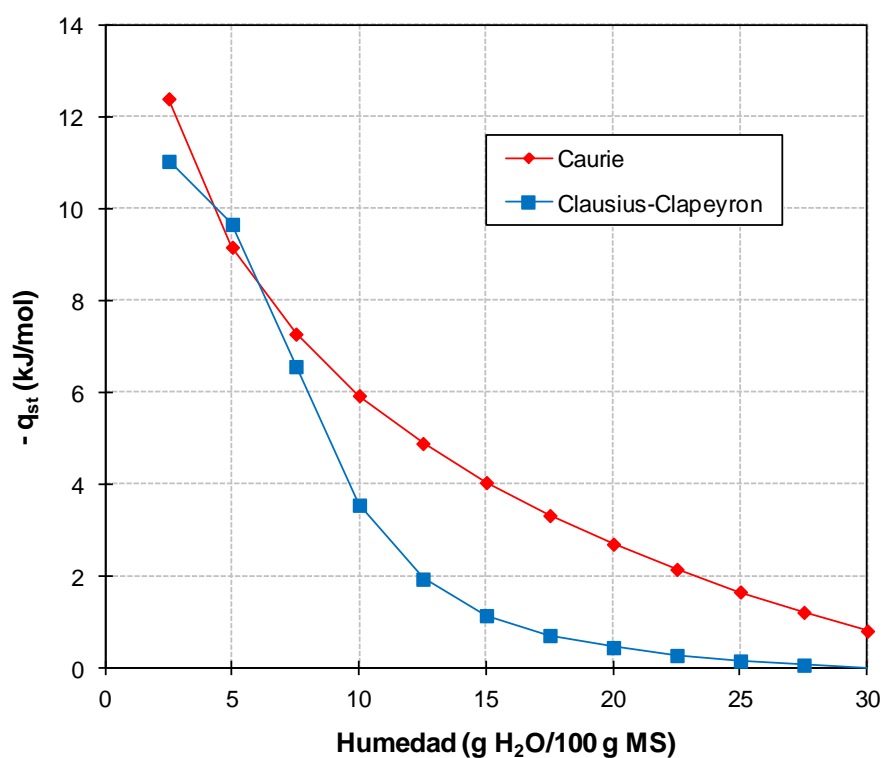


Figura 72. Variación del calor isostérico neto (q_{st}) de las muestras de *harina integral*, en función del contenido en humedad (ecuaciones de Clausius-Clapeyron y de Caurie).

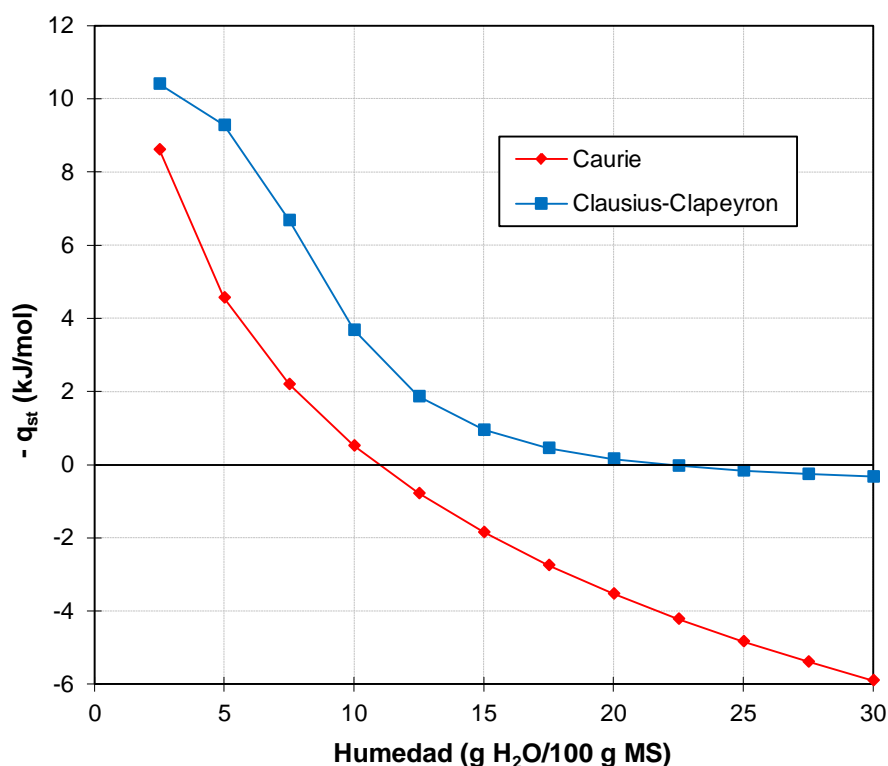


Figura 73. Variación del calor isostérico neto (q_{st}) de las muestras de *harina blanca*, en función del contenido en humedad (ecuaciones de Clausius-Clapeyron y de Caurie).

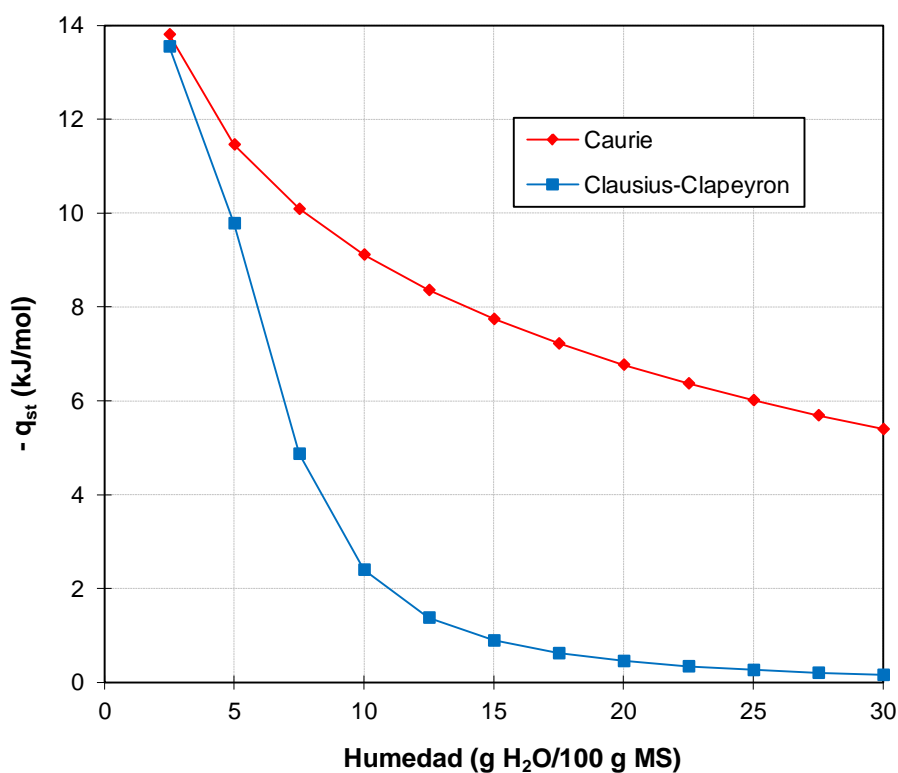


Figura 74. Variación del calor isostérico neto (q_{st}) de las muestras de *salvado*, en función del contenido en humedad (ecuaciones de Clausius-Clapeyron y de Caurie).

Las dos últimas gráficas se corresponden con la evolución del q_{st} respecto al contenido en humedad para los dos alimentos más diferentes entre sí de entre nuestras muestras experimentales, la harina blanca y el salvado. Al compararlas se aprecia claramente que ambas presentan patrones de sorción diferentes, siendo significativamente superior el q_{st} máximo para el salvado que para la harina blanca, diferencia que se hace aún más patente cuando se emplea el método de Caurie; podríamos decir que las muestras de harina integral mostraron un patrón intermedio entre las dos anteriores. Estas diferencias se deben a la composición de las diferentes muestras, y se ha visto que el salvado es un alimento en el que predominan claramente las envolturas y partes periféricas del grano de trigo, en las que existen macromoléculas con una tasa de solubilidad muy diferente a las predominantes en la harina blanca, que como se ha visto proceden mayoritariamente del endospermo. En cualquier caso, todo esto se puede relativizar, pues en estos alimentos existen polímeros capaces de modificar su tasa de solubilidad en función de la temperatura, y así el almidón, que es insoluble en agua fría, admitirá progresivamente una cantidad creciente de agua al aumentar la temperatura, hasta llegar a la gelatinización. No obstante, no debe olvidarse que el q_{st} , parámetro que nos permite estimar la energía de unión entre las moléculas de agua y los sitios activos polares del sustrato (Labuza, 1984), es independiente de la temperatura, y que para calcular las necesidades energéticas reales de, por ejemplo, un proceso de desecación a una temperatura determinada, resulta más conveniente utilizar el calor isostérico de sorción (Q_{st} , ecuación [3.49]), que considera las modificaciones que sufre la entalpía de vaporización del agua pura al cambiar la temperatura. El conocimiento de los calores isostéricos resulta esencial para el diseño de procesos de concentración y desecación, y de los equipos industriales destinados a estos fines (Kaymak-Ertekin y Gedik, 2004).

4.6. Ejemplos de aplicaciones de las isotermas de sorción de humedad.

Una vez obtenidas las isotermas de las muestras experimentales, se realizaron ensayos complementarios para verificar la aplicabilidad y utilidad de los resultados. No cabe duda que constituyen una herramienta de gran valor para evaluar la estabilidad microbiológica, física y química de un alimento, estableciendo las condiciones

Tabla 26. Requisitos para el crecimiento y producción de micotoxinas productores de OTA (Denli y Pérez, 2006).

Género	Temperatura (°C)		pH		a_w	
	Crecim.	Toxina	Crecim.	Toxina	Crecim.	Toxina
<i>Aspergillus</i> spp.	12 – 40	27 – 33	2.2 – 8.0	5 – 6	0,77 – 0,88	0,82 – 0,99
<i>Penicillium</i> spp.	-3 – 40	15 – 30	2.1 - 10	5 – 7	0,80 – 0,95	0,80 – 0,86

ambientales más adecuadas durante su almacenamiento, fase en la que el grano de trigo puede experimentar variaciones en su composición y calidad, especialmente cuando las condiciones del entorno son desfavorables (González-Torralba *et al.*, 2013). Más concretamente, uno de los peligros de índole microbiológica que pueden materializarse con mayor probabilidad en cereales y productos derivados es el desarrollo de hongos productores de toxinas (Niles *et al.*, 1985). La *Food and Agriculture Organisation* (FAO) estima que más de un 25% de la producción mundial de alimentos está contaminada en cierto grado con micotoxinas (Lawlor y Lynch, 2001). Cada género fúngico posee exigencias ambientales específicas para su desarrollo (Tabla 26), de modo que la presencia de cada micotoxina tiene una mayor incidencia en la localización geográfica que proporciona las condiciones climatológicas más adecuadas al microorganismo productor. De este modo, en Europa occidental la que reviste mayor interés es la Ocratoxina A (OTA). Producida por diferentes hongos pertenecientes a los géneros *Aspergillus* y *Penicillium*, esta toxina termorresistente (resiste hasta los tratamientos de cocción) desarrolla en vertebrados superiores efectos nefrotóxicos, carcinogénicos, teratogénicos e inmunotóxicos (Reinsch *et al.*, 2005). Se ha detectado su presencia en múltiples alimentos, como cereales, legumbres, especias, café, cacao, frutos secos, carne, coco, cerveza, pasas y vino; lógicamente se encuentra introducida en la cadena alimentaria, detectándose en la población española en casi un 60% de las muestras de sangre analizadas (Zamora, 2009). Si se tiene en cuenta que los cereales constituyen la principal fuente, es lógico pensar en su posible presencia en trigo y productos derivados. De hecho, la presencia de OTA en granos de trigo, cebada, y otros cereales se ha convertido en un problema a escala mundial (Zhang y Wang, 2014; Peng *et al.*, 2015), y este hecho, combinado con la resistencia de esta toxina a los tratamientos

térmicos convencionales, ha llevado a diferentes investigadores a buscar soluciones. Por ejemplo, Vidal *et al.* (2015) estudiaron la estabilidad térmica y la tasa de degradación de varias micotoxinas (entre ellas la OTA) durante el horneado de diferentes productos de panadería, encontrando que la máxima reducción del contenido en OTA (un 64%) se produjo tras un horneado a 200 °C durante 40 minutos, mientras que a 140 °C durante el mismo tiempo la reducción fue tan sólo de un 21%. Todo ello nos permite imaginar la utilidad de establecer herramientas para evitar la presencia de OTA en la cadena alimentaria, o al menos respetar los límites máximos permitidos: 5,0 µg/kg en cereales no elaborados, y 3,0 µg/kg en productos derivados de cereales no elaborados que establece la legislación vigente (UE, 2006).

Como la producción máxima de OTA tiene lugar en torno a 30 °C (Tabla 26) y teniendo en cuenta que existen estudios previos en los que se ha descrito un descenso en la producción de OTA al disminuir la a_w de 0,95 a 0,80 en granos de trigo almacenados durante 28 días (Aldred *et al.*, 2008), resulta mucho más útil incidir sobre la HR (a_w en el equilibrio) que sobre la temperatura para minimizar el riesgo de producción de esta micotoxina durante el almacenamiento de cereales, pudiendo así prevenir su presencia en productos derivados. Sabiendo que el límite inferior de a_w para la producción de OTA es de 0,80 (Tabla 26), y disponiendo de las isotermas de sorción de humedad del trigo a las temperaturas a las que es posible que los hongos produzcan la micotoxina, podemos interpolar este valor sobre ellas (Figura 75), obteniendo el contenido en humedad límite de la muestra (18,41 g H₂O / 100 g MS a 20 °C, y 18,09 g H₂O / 100 g MS a 30 °C) para su almacenamiento en un sistema cerrado. De acuerdo con esto, como intervalo de seguridad se recomienda no superar durante el almacenamiento una HR del 80% a las temperaturas estudiadas (Martín-Santos *et al.*, 2010). No hay que olvidar que las condiciones establecidas deben respetarse durante todo el almacenamiento, puesto que la no observación de estas recomendaciones situaría la muestra en la zona de producción de toxina, y ya se ha visto la gran dificultad para eliminarla una vez presente ésta en el alimento.

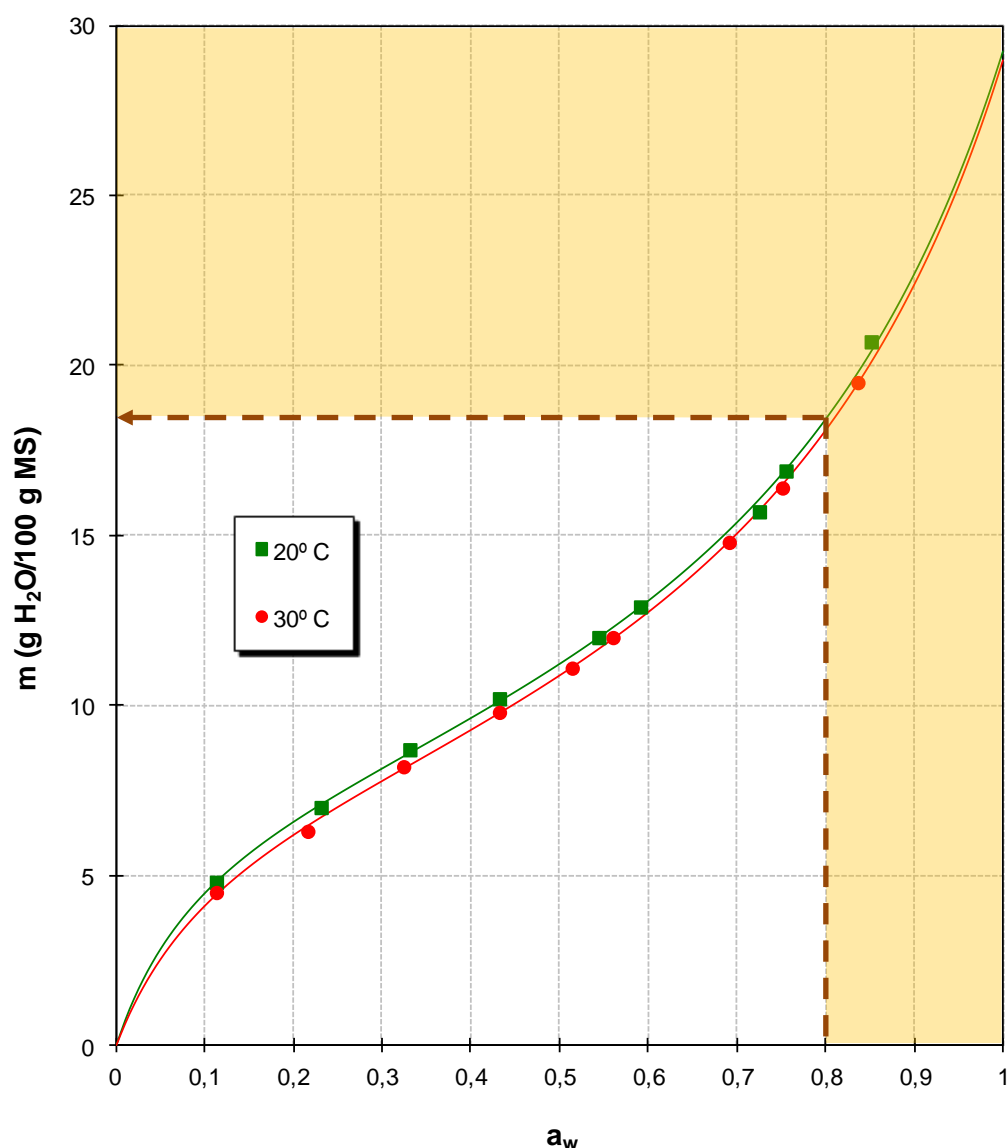


Figura 75. Isothermas de harina integral de trigo (modelo GAB), a 20° C y 30° C, mostrando sombreada la zona de riesgo de producción de OTA.

Todo ello nos conduce a considerar la importancia de las isothermas de sorción de humedad para establecer las condiciones de almacenamiento óptimas de cualquier producto alimenticio, ya sea de grandes cantidades a granel (como ha sido el caso considerado anteriormente), o en envases individuales, en los que la correcta elección del material adecuado de envasado condicionará las migraciones de humedad del producto al ambiente y viceversa, posibilitando modificaciones organolépticas del mismo. Piénsese por ejemplo en un envase individual de patatas fritas o frutos secos, alimentos en los que la ganancia de humedad determina cambios en la textura del

mismo cambiando de crujiente o crocante, a blando; estas modificaciones disminuyen la aceptabilidad del producto por parte del consumidor, hasta provocar el rechazo (López *et al.*, 2009; Martín-Santos *et al.*, 2009b).

5. CONCLUSIONES.



5. Conclusiones.

PRIMERA. El método isopiéstico-gravimétrico se ha revelado como una herramienta de gran utilidad para la obtención de datos de adsorción de humedad de muestras experimentales de productos derivados del trigo, no presentando los inconvenientes que otros métodos desarrollan al emplearse en productos pulverulentos. Además, los datos obtenidos a las tres temperaturas estudiadas (10 °C, 20 °C y 30 °C) gozaron de un alto grado de precisión y escasa variabilidad entre determinaciones semejantes; la desviación típica de cada punto experimental resultó muy similar para las tres muestras, y se encuentra en cualquier caso comprendida entre 0,02 como mínimo y 0,16 como máximo (g H₂O/100 g M.S.).

SEGUNDA. La representación gráfica de los datos de adsorción de humedad en el equilibrio de las tres muestras experimentales (harina integral, harina blanca, salvado de trigo) a las tres temperaturas estudiadas muestra claramente la tendencia seguida por la cinética de adsorción de humedad. La caracterización matemática y aplicación de los modelos de BET y GAB a estos datos permitió disponer de información válida y de forma continua en la mayor parte del espectro de a_w ($a_w < 0,5$ para el de BET, y $a_w < 0,90$ para el de GAB), determinando el *valor monocapa* (m_o) por ambos modelos, la *constante energética* (BET), la de *Guggenheim* y el *factor de corrección* (GAB), todos ellos parámetros de gran relevancia en estudios de sorción de humedad.

TERCERA. El tercer objetivo, consistente en obtener información más allá de los límites de los modelos ensayados, y cubrir prácticamente la totalidad del espectro de a_w (puesto que los modelos de BET y GAB carecen de validez para valores de a_w superiores a 0,90) quedó satisfecho tras la aplicación de los modelos de Bradley, Oswin, Smith y Caurie, hecha la salvedad de que para el último no se dispone de referencias bibliográficas que limiten su uso a algún rango de a_w concreto y, que en base a los resultados obtenidos, bien puede considerarse como válido para todo el espectro, sobre todo si se tiene en cuenta que aunque los tres sustratos (harina integral, harina blanca,

salvado de trigo) se encuadran dentro del rango de a_w de humedad baja (0,01-0,60), los productos de panadería se consideran alimentos de humedad intermedia (AHI), y raramente alcanzan valores de a_w superiores a 0,90.

CUARTA. El modelo de Oswin ofreció ajustes de gran calidad en las tres muestras analizadas, lo que unido a su amplio rango de aplicabilidad lo señala como uno de los modelos de elección en este tipo de muestras. El modelo de Smith proporcionó buenos ajustes, aunque su validez se restringe solamente a valores de a_w superiores a 0,30. El modelo de BET arrojó valores de error muy reducidos, y se ajustó muy bien en su ámbito de aplicación ($a_w < 0,5$). El modelo de GAB fue el que, considerando las tres muestras, arrojó los valores de error más reducidos, exhibiendo los mejores ajustes para $a_w < 0,90$; se podría decir que es el que se ajusta mejor de forma global al conjunto de muestras experimentales. Finalmente, el modelo de Caurie ofreció ajustes de gran calidad para prácticamente la totalidad del rango de a_w .

QUINTA. El modelo de Bradley se ajustó correctamente a las muestras con alto contenido en almidón (harina integral y harina blanca), pero no para el salvado ($\%RMS > 10$). Algo parecido sucedió al aplicar el modelo de Henderson, aunque el empeoramiento para el salvado no fue tan evidente como para desaconsejar su uso. Los modelos de Halsey y de Kuhn ofrecieron ajustes de peor calidad que los anteriores, aunque aceptables y restringidos a rangos concretos de a_w .

SEXTA. El modelo de Iglesias y Chirife ofreció los peores resultados de todos los modelos ensayados en este trabajo, y con un parámetro de bondad del ajuste tan pobre para las tres muestras que se desaconseja su uso en este tipo de productos.

SÉPTIMA. El modelo de Caurie ofrece información a través de tres parámetros termodinámicos, entre los que se encuentra el valor monocapa (m_o), que ha resultado de magnitud similar a los calculados mediante los modelos de BET y GAB (por ejemplo, para harina integral a 30 °C se obtuvieron valores de 6,1227 aplicando el modelo de

BET, 7,8782 mediante el de GAB, y finalmente 7,3127 usando el de Caurie). También resulta útil conocer el número de centros de adsorción unimolecular en la superficie del alimento (n) y el peso de las moléculas de agua unidas a esos centros ($C^{1/n}$), siendo uno de los aspectos más interesantes del modelo, al permitir la estimación de en qué puntos del espectro de a_w se sitúan los *límites de adsorción* que delimitan cada una de las tres etapas en las que puede dividirse la isoterma.

OCTAVA. Las isothermas obtenidas permitieron apreciar claramente que los procesos de adsorción de humedad en los tres sustratos ensayados se encuentran condicionados por la temperatura. Así, en primer lugar, se encontró que éstos obedecen cinéticas de tipo Arrhenius, y apreciándose, en segundo lugar, diferencias en la intensidad del efecto entre las zonas de baja y alta a_w . El efecto es menos marcado en la región de mayor a_w , en la que el agua presenta mayores similitudes con el agua pura debido lógicamente a una relación menos directa con el adsorbente; esta circunstancia condiciona las necesidades energéticas de los procesos de desecación.

NOVENA. Tanto la ecuación de Clausius-Clapeyron como el método de Caurie proporcionaron valores de calor isostérico neto (q_{st}) que mostraron una fuerte dependencia del contenido de humedad de la muestra, exhibiendo valores máximos y de magnitudes similares para los dos métodos cuando el contenido de humedad es bajo, y con tendencia descendente al aumentar el contenido en humedad. Las diferencias más acusadas entre métodos se encontraron en las muestras de salvado.

DÉCIMA. Las isothermas de adsorción de humedad constituyen una herramienta de gran valor para evaluar la estabilidad microbiológica, física y química de materias primas y productos de molinería, estableciendo las condiciones ambientales más adecuadas durante su almacenamiento, y evitando así el posible crecimiento de hongos productores de micotoxinas ($a_w < 0,80$).

7. BIBLIOGRAFÍA.



AACC. (1969a). *American Association of Cereal Chemists*. Approved methods 38-10. Gluten-hand washing method. Minnesota USA.

AACC. (1969b). *American Association of Cereal Chemists*. Approved methods 38-11. Machine Washing Method. Minnesota USA.

Abramovič, H., Klofutar, C. (2006). Water adsorption isotherms of some gellan gum samples. *Journal of Food Engineering*, **77**: 514–520.

Acosta-Esquivarosa, J., Jáuregui-Haza, U., Carrillo-Le Roux, G. (2010). Behavior and modelling of humidity isotherms of *Mangifera Indica* L. (Vimang®) powder. *World Applied Sciences Journal*, **11**: 1504-1509.

Aguerre, R. J., Suarez, C., Viollaz, P. E. (1989). New BET type multiplayer sorption isotherms. Part II: Modelling water sorption in foods. *Lebensmittel-Wissenschaft und Technology*, **22**: 192–195.

Aguerre, R.J., Viollaz, P.E., Suárez, C. (1996), A fractal isotherm for multilayer adsorption in foods. *Journal of Food Engineering*, **30**: 227-238.

Ahmat, T., Bruneau, D., Kuitche, A., Aregba, A. (2014). Desorption isotherms for fresh beef: An experimental and modeling approach. *Meat Science*, **96**: 1417-1424.

Akanbi, C.T., Adeyemi, R.S., Ojo, A. (2006). Drying characteristics and sorption isotherm of tomato slices. *Journal of Food Engineering*, **73**: 157–163.

Aktas, N., Gurses, A. (2005). Moisture adsorption properties and adsorption isosteric heat of dehydrated slices of Pastirma (Turkish dry meat product). *Meat Science*, **71**: 571-576.

Alberti, G., Amendola, V., Pesavento, M., Biesuz, R. (2012). Beyond the synthesis of novel solid phases: Review on modelling of sorption phenomena. *Coordination Chemistry Reviews*, **256**: 28– 45.

Aldred, D., Cairns-Fuller, V., Magan, N. (2008). Environmental factors affect efficacy of some essential oils and resveratrol to control growth and ochratoxin A production by *Penicillium verrucosum* and *Aspergillus westerdijikiae* on wheat grain. *Journal of Stored Products Research*, **44**: 341– 346.

Al-Muhtaseb, A.H., McMinn, W.A.M., Magee, T.R.A. (2002). Moisture sorption isotherm characteristics of food products: a review. *Trans IChemE*, **80** (part C): 118-128.

Al-Muhtaseb, A.H., McMinn, W.A.M., Magee, T.R.A. (2004a). Water sorption isotherm of starch powders Part 1: mathematical description of experimental data. *Journal of Food Engineering*, **61**: 297-307.

Al-Muhtaseb, A.H., McMinn, W.A.M., Magee, T.R.A. (2004b). Water sorption isotherms of starch powders. Part 2: Thermodynamic characteristics, *Journal of Food Engineering*, **62**: 135-142.

- Álvarez, M.L. (2000). Mejoramiento de la Calidad Nutricional y panadera del trigo por ingeniería genética. *Tesis Doctoral*. Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, de la Universidad nacional de Rosario. Argentina.
- Anderson, R. B. (1946). Modifications of the Brunauer, Emmett and Teller equation, *Journal of the American Chemical Society*, **68**: 686-691.
- Anderson, R. B., Hall, W.K. (1948). Modifications of the Brunauer, Emmett and Teller equation - 2. *Journal of the American Chemical Society*, **70**: 1727- 1734.
- Anjum, F.M., Ahmad, I., Butt, M.S., Sheikh, M.A., Pasha, I. (2005). Amino acid composition of spring wheats and losses of lysine during chapati baking. *Journal of Food Composition and Analysis*, **18**: 523–532.
- Anónimo (2012). Consejería de Agricultura, Pesca y Medio Ambiente. Junta de Andalucía. Seguimiento de los mercados de cereales y oleaginosas 2012. Junio de 2012. Versión 2. Págs. 1-21.
- AOAC (1995). Association of Official Analytical Chemist. Official Methods of Analysis. Volumen I. Ed.: K. Herlich. , Arlington, VA
- AOAC (2000). Association of Official Analytical Chemist. Official Methods of Analysis of AOAC: Food Composition; additives; natural contaminants, Ed: W. Horwitz, AOAC International, Maryland, USA.
- Argüelles, A. (2005). Análisis termodinámico de alimentos salados de origen animal. Desarrollo de un nuevo equipo de determinación de la actividad de agua. *Tesis Doctoral*, Universidad Politécnica de Valencia, España.
- Ariahu, C.C., Kaze, S.A., Achem, C.D. (2006). Moisture sorption characteristics of tropical fresh water crayfish (*Procambarus clarkii*). *Journal of Food Engineering*, **75**: 355–363.
- Arriaga, H.O., Chidichimo, H.O., Sempe, M.E. (1980). El carácter vítreo del grano de trigo (1). *Revista de la Facultad de Agronomía*, **1**: 47-61.
- Arslan, N., Toğrul, H. (2006). The fitting of various models to water sorption isotherms of tea stored in a chamber under controlled temperature and humidity. *Journal of Stored Products Research*, **42**: 112–135.
- ASAE (1995). American Society of Agricultural Engineers. Moisture relationship of plant-based agricultural products: ASAE Standard D245.5. St. Joseph, Michigan.
- Asbi, B.A., Baianu, I.C. (1986). An equation for fitting moisture sorption isotherms of food proteins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **34**: 494-496.
- Ayranci, E., Ayranci, G., Dogantan, Z. (1990). Moisture sorption isotherms of dried apricot, fig and raisin at 20°C and 36°C. *Journal of Food Science*, **55**: 1591-1593, 1625.

- Bailey, C.H. (1916). The Relation of Certain Physical Characteristics of the Wheat Kernel to Milling Quality. *The Journal of Agricultural Science*, **4**: 432.
- Bakhella, M., Moujib, M., Lookhart, G. L., Hoseney, R. C. (1992). Theories of wheat hardness and the methods of its measurement. *AL AWAMIA*, **76**:77-97.
- Barlow, K., Buttrose, M., Simmonds, D., Vesk, M. (1973). The nature of the starch-protein interface in wheat endosperm. *Cereal Chemistry*, **50**: 443–454.
- Barreiro, J.A., Fernández, S., Sandoval, A.J. (2003). Water sorption characteristics of six row barley malt (*Hordeum vulgare*). *Lebensmittel-Wissenschaft und Technology*, **36**: 37–42.
- Barrozo, M. A. S., Silva, A. A. M., Oliveira, D. T. (2008). The use of curvature and bias measures to discriminate among equilibrium moisture equations for mustard seed. *Journal of Stored Products Research*, **44**: 65–70.
- Basu, S., Shivhare, U. S., Mujumdar, A. S. (2006). Model for sorption isotherms for food: A review. *Drying Technology*, **24**: 917–930.
- Becker, H. A., Sallans, H. R. (1956). A study of the desorption isotherms of wheat at 25 and 50 °C. *Cereal Chemistry*, **33**: 79–91.
- Belitz, H.D., Grosch, W. (1988). Química de los alimentos. Ed. Acribia S.A. Zaragoza.
- Bell, L.N., Hageman, M.J. (1994). Differentiating between the effects of water activity and glass transition dependent mobility on a solid-state chemical reaction, aspartame degradation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **42**: 2398-2401.
- Bellagha, S., Sahli, A, Farhat, A. (2008). Desorption isotherms and isosteric heat of three Tunisian date cultivars. *Food and Bioprocess Technology*, **1**: 270–275.
- Belon, P., Cumps, J., Ennis, M., Mannaioni, P.F., Sainte-Laudy, J., Roberfroid, M., Wiegant, F.A. (1999). Inhibition of human basophil degranulation by successive histamine dilutions: results of a European multi-centre trial. *Inflammation Research*, **48**: 17-18.
- Benedito, C. (1999). Cereales y derivados. En: *Tratado de Nutrición*. Eds.: Hernández, M. y Sastre, A. Díaz de Santos, Madrid, España. Págs.: 406-407.
- Benedito, C. (2010). Tecnología del Pan. En: *Libro Blanco del Pan*. Eds.: Gil Hernández, Serra Magem. Editorial Médica Panamericana S.A. Madrid. España. Pág. 28.
- Beuchat, L.R. (1981). Microbial stability as affected by water activity. *Cereal Foods World*, **26**: 345-349.
- Biliaderis, C.G., (1992). Structures and phase transitions of starch in food system. *Food Technology*, **46**: 98-109,145.

- Bingol, G., Prakash, B., Pan, Z. (2012). Dynamic vapor sorption isotherms of medium grain rice varieties. *LWT - Food Science and Technology*, **48**: 156-163.
- Bizot, H. (1983). Using the "GAB" model to construct sorption isotherms, En: *Physical properties of foods*, Ed: R. Jowitt, F. Escher, B. Hallström, H. Meffert, Spies, W.E.L. y G. Vos., Cap.4, págs.43-54. Applied Science Publishers, London.
- Blahovec, J. (2004). Sorption isotherms in materials of biological origin mathematical and physical approach. *Journal of Food Engineering*, **65**: 489-495.
- Blahovec, J., Yanniotis, S. (2008). GAB generalized equation for sorption phenomena. *Food Bioprocess Technology*, **1**: 82-90.
- Blahovec, J., Yanniotis, S. (2009). Modified classification of sorption isotherms. *Journal of Food Engineering*, **91**: 72-77.
- Bluestein, P.M., Labuza, T.P. (1972). Kinetics of water vapor sorption in a model freeze-dried food. *AIChE Journal*, **18**: 706- 12.
- Boente, G., González, H.H.L., Martínez, E., Pollio, M.L., Resnik, S.L. (1996). Sorption Isotherms of Corn - Study of Mathematical Models. *Journal of Food Engineering*, **29**: 115-128.
- Boquet, R., Chirife, J., Iglesias, H. A. (1978). Equations for fitting water sorption isotherms of foods II. Evaluation of various two-parameter models. *Journal of Food Technology*, **13**: 319-327.
- Boquet, R., Chirife, J., Iglesias, H. A. (1980). Technical note - on the equivalence of isotherm equations. *Journal of Food Technology*, **15**: 345-349.
- Bouton, P.E., Harris, P.V., Shorthose, W.R. (1971). Effect of ultimate pH upon the water holding capacity and tenderness of mutton. *Journal of Food Science*, **36**: 435-439.
- Bradley, R. S. (1936). Polymolecular adsorbed films. Part II. The general theory of the condensation of vapors on finely divided solids. *Journal of the American Chemical Society*, **16**: 1799-1804.
- Brenes, A., Brenes, J. (1993). Tratamiento tecnológico de los granos de leguminosas: influencia sobre su valor nutritivo. *IX Curso de Especialización FEDNA*. Barcelona, 8 y 9 de Noviembre de 1993.
- Bringhurst, T.A., Broadhead, A.L., Brosnan, J. (2003). Grain whisky: raw materials and processing. En: *Whisky: Technology, Production and Marketing*. Eds.: Russell, I., Stewart, G., Bamforth, C. y Russell, I. Elsevier.
- Brockway, B. E. (2003). Pasta. En: *Cereales y productos derivados. Química y Tecnología*. Eds.: Dendy, D.A.V. y Dobraszczyk, B.J. Ed.: Acribia S.A. Zaragoza.
- Brown, J. H. (1990). In: *Proceedings of the Third Aviemore Conference on Malting, Brewing and Distilling*. Ed: I. Campbell, , págs: 34-47. Institute of Brewing.

Brunauer, S. (1945). The adsorption of gases and vapours, Ed: Princeton University Press, Princeton N.J.

Brunauer, S., Emmet, P.H., Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, **60**: 309-319.

Brunauer, S., Deming, L.S., Deming, W.E., Troller, E. (1940). On the theory of Van der Waals adsorption of gases. *Journal of the American Chemical Society*, **62**: 1723-1732.

Brunner, G. (2005). Supercritical fluids: technology and application to food processing. *Journal of Food Engineering*, **67**, 21-33.

Bushuk, W., Winkler, C.A. (1957). Sorption of water vapor on wheat flour, starch and gluten. *Cereal Chemistry*, **34**: 73-85.

Camire, M.E., Camire, A., Krumhar, K. (1990). Chemical and nutritional changes in foods during extrusion. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, **29**, 35-57.

CAPDER (2014). Avances de Superficie y Producción de cultivo de Octubre 2014. En: *Observatorio de Precios y Mercados. El sector de los cereales*. Área de Gestión Agraria y Pesquera de Andalucía. Consejería de Agricultura, Pesca y Desarrollo Rural. 32, 26. [Documento internet]. URL: <http://www.juntadeandalucia.es/agriculturaypesca/observatorio/servlet/FrontController?action=RecordContent&table=11030&element=1285712&ec=subsector&subsector=30&CODTIPOESTUDIO=1>.

Cardoso, J.M., Pena, R.D.S. (2014). Hygroscopic behavior of banana (*Musa ssp.* AAA) flour in different ripening stages. *Food and Bioproducts Processing*, **92**: 73-79.

Carrillo, J.M. (2012). La mejora genética y la diversidad cultivada en trigo. En: *La Agrodiversidad como Fuente de Beneficio*. Eds.: Simó, J. y Casañas, F. 3^{er} Seminario Internacional sobre la Agrobiodiversidad como estrategia para el mantenimiento del territorio. Romanyà Valls, S.A. Capellades (Barcelona), España.

Castilla, A., Cátedra, M.M., Delgado, M., Perea, F., Mansilla, F., Sillero, J., Domínguez, J., Tortosa, J. (2013). Resultados de ensayos de nuevas variedades de trigo duro en Andalucía Campaña 2012/2013. Ed.: Junta de Andalucía. Instituto de Investigación y Formación Agraria y Pesquera. Consejería de Agricultura, Pesca y Desarrollo Rural. Jerez de la Frontera. Págs. 1-32.

Castillo, M.D., Martínez, E.J., Gonzalez, H.H.L., Pacin, A.M., Resnik, S.L. (2003). Study of mathematical models applied to sorption isotherms of Argentinean black bean varieties. *Journal of Food Engineering*, **60**: 343- 348.

Caurie, M. (1970). A new model equation for predicting safe storage moisture levels for optimum stability of dehydrated foods. *International journal of Food Science and Technology*, **5**: 301-307.

Caurie, M. (1971). A practical approach to water sorption isotherms and the basis for

the determination of optimum moisture levels of dehydrated foods. *Journal of Food Technology*, **6**: 85–93.

Caurie, M. (1981). Derivation of full range moisture sorption isotherms, En: *Water Activity: Influence on Food Quality*. Ed: L.B. Rockland y G.F. Stewart, Academic Press, New York.

Caurie, M. (1985). A new treatment of multilayer adsorption. In: *Moisture and Humidity in Science and Industry* (Ed.: F.C. Quinn). Pp. 671–680. Instrument Society of America, Washington, DC.

Caurie, M. (1986). A general-method for predicting the water activity of simple and multicomponent mixtures of solutes and non-solutes. *Journal of Food Technology*, **21**: 221–228.

Caurie, M. (2005a). The unimolecular character of the classical Brunauer, Emmett and Teller adsorption equation and moisture adsorption. *International Journal of Food Science and Technology*, **40**: 283–293.

Caurie, M. (2005b). Water activity of multicomponent mixture of solutes and non-solutes. *International Journal of Food Science and Technology*, **40**: 295–303.

Caurie, M. (2006). The derivation of the GAB adsorption equation from the BDDT adsorption theory. *International Journal of Food Science and Technology*, **41**: 173–179.

Caurie, M. (2007). Hysteresis phenomenon in foods. *International Journal of Food Science and Technology*, **42**: 45–49.

Cervenka, L., Rezkova, S., Kralovsky, J. (2008). Moisture adsorption characteristics of gingerbread, a traditional bakery product in Pardubice, Czech Republic. *Journal of Food Engineering*, **84**: 601–607.

Chamayou, A., Dodds, A.J. (2007). Air jet milling. En: *Handbook of Powder Technology, Particle Breakage, vol.12*. Elsevier Science. B.V.Eds: Salman, D.S., Ghadiri, M., Hounslow, J.M. pp. 421–435.

Chasseray, P. (1994). Physical characteristics of grain and their bioproducts. En: *Primary cereal processing, a comprehensive sourcebook*. Ed.: Gordon B. y Willm C. Pags. 85–141. Basel: VCH Publishers Inc.

Chen, C. S. (1971). Equilibrium moisture curves for biological-materials. *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers*, **14**: 924–926.

Chen, C. S. (2000). A rapid method to determine the sorption isotherm of peanuts. *Journal of Agricultural Engineering Research*, **75**: 401–408.

Chen, C. S., Clayton, J. T. (1971). The effect of temperature on sorption isotherms of biological materials. *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers*, **14**: 927–930.

Chen, C.C., Morey, R. V. (1989). Comparison of four EMC/ERH equations. *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers*, **32**: 983-990.

Chen, X. D. (1997). A new water sorption equilibrium isotherm model. *Food Research International*, **30**: 755-759.

Chen, X. D. (1998). A temperature dependence function of equilibrium sorption isotherms established by a reaction engineering approach. *Journal of Food Engineering*, **37**: 259-269.

Chenoll, M.C. (2008). Relaciones agua-solutos-matriz insoluble en algunos sistemas alimentarios. *Tesis doctoral*. Universidad Politécnica de Valencia. Valencia. España.

Chirife, J., (1980). A study of the water activity lowering behaviour of some amino acids. *Journal of Food Technology*, **15**: 383-387.

Chirife, J., Iglesias, H.A. (1978). Equations for fitting water sorption isotherms of foods: Part 1-a review. *International Journal of Food Science and Technology*, **13**: 159-174.

Chirife, J., Resnik, S.L., (1984). Unsaturated solutions of sodium-chloride as reference sources of water activity at various temperatures. *Journal of Food Science*, **49**, 1486-1488.

Chirife, J., Favetto, G., Fontan, C.F., Resnik, S.L., (1983). The water activity of standard saturated salt-solutions in the range of intermediate moisture foods. *Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie*, **16**: 36-38.

Chirife, J., Timmermann, E.O., Iglesias, H.A., Boquet, R. (1992). Some features of the parameter k of the GAB equation as applied to sorption isotherms of selected food materials. *Journal of Food Engineering*, **15**: 75-82.

Chung, D. S., Pfoest, H. B. (1967). Adsorption and desorption of water vapor by cereal grains and their products. Part I. Heat and free energy changes of adsorption and desorption. *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers*, **10**: 549-551.

Ciro, H., Osorio, J. A., Cortés, E.A. (2008). Determination of the isosteric heat to plantain pulp (*musa paradisiaca*) by sorption isotherms. *Dyna*, **156**: 127-134.

Comaposada, J. (1999). Sorption isotherms and water diffusivity in muscles of pork ham at different NaCl contents. *Tesis doctoral*. Universitat Politècnica de Catalunya. Barcelona.

Comaposada, J., Gou, P., Arnau, J. (2000). The effect of sodium chloride content and temperature on pork meat isotherms. *Meat Science*, **55**, 291-295.

Corrêa, P.C., Almeida, F.A.C. (1999). Comparação de modelos matemáticos de equilíbrio higroscópico para semente e fibra de algodão herbáceo, cultivar Redenção. *Revista de Oleaginosas e Fibrosas*, **3**: 1-6.

Coulter, T.P. (2009). Food. The Chemistry of its Components (5th Edition). RSC Publishing (The Royal Society of Chemistry). Thomas Graham House, Science Park, Milton Road. Cambridge CB4 0WF, UK.

Crapiste, G.H., Rotstein, E. (1982), Prediction of sorptional equilibrium data for starch-containing foodstuffs. *Journal of Food Science*, **47**: 1501-1507.

D'Arcy, R. L., Watt, I. C. (1970). Analysis of sorption isotherms of non homogeneous sorbents. *Transactions of the Faraday Society*, **66**: 1236-1240.

Damodaran, S., Parkin, K. L., Fennema, O. R. (2010). Fennema Química de los Alimentos. 3ª edición en lengua española (4ª edición inglesa). Editorial Acribia, S.A. Zaragoza (España).

Danisova, C., Holotnakova, E., Hozova, B., Buchtova, V. (1994). Effect of germination on a range of nutrients of selected grains and legumes. *Acta-Alimentaria*, **23**: 287-298.

Davenas, E., Beauvais, F., Amara, J., Oberbaum, M., Robinzon, B., Miadonnai, A., Tedeschi, A., Pomeranz, B., Fortner, P., Belon, P., Sainte-Laudy, J., Poitevin, B., Benveniste, J. (1988). Human basophil degranulation triggered by very dilute antiserum against IgE. *Nature*, **333**, 816-818.

Day, D. L., Nelson, G. L. (1965). Desorption isotherms for wheat. *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers*, **8**: 293-297.

De Boer, J.H., Zwicker, C. (1929). Adsorption als folge von polarization – die adsorptions isotherm (adsorption as a consequence of polarization – adsorption isotherm). *Zeitschrift Physikal Chemistry Abstract*, **3**: 407-418.

De la O, M., Espitia, E., Molina, J.D., Peña, R.J., Santacruz, A., Villaseñor, H.E. (2006). Efecto de diferentes subunidades de Gluteninas-APM sobre la calidad panadera en trigos harineros mexicanos. *Revista Fitotecnica Mexicana*, **29**: 291-297.

Decagon Devices Inc. (1988). CX-1 Water activity system. Operator's Manual.

Delcour, J.A., Hosney, R.C. (2010). Principles of Cereal Science and Technology, Third Edition. American Association of Cereal Chemistry International. St. Paul, MN, USA.

Dendy D.A.V. (2003). Pérdidas post-cosecha. En: *Cereales y productos derivados. Química y Tecnología*. Eds.: Dendy, D.A.V. y Dobraszczyk, B.J. Ed.: Acribia S.A. Zaragoza. España.

Dendy D.A.V., Brockway B. E. (2003). Introducción a los cereales. En: *Cereales y productos derivados. Química y Tecnología*. Eds.: Dendy, D.A.V. y Dobraszczyk, B.J. Ed.: Acribia S.A. Zaragoza. España.

Dendy, D.A.V., Dobraszczyk, B.J. (2004). Cereales y productos derivados. Química y tecnología. pp.153-154, 174. Editorial Acribia, S.A. Zaragoza. España.

- Denli, M., Pérez, J.F. (2006). Contaminación por micotoxinas en los piensos. Efectos, tratamiento y prevención. *XXII Curso de Especialización FEDNA*. Fac. Veterinaria. Universidad Autónoma de Barcelona.
- Dent, R.W. (1977). A multilayer theory for gas sorption. I. Sorption of a single gas. *Textile Research Journal*, **47**: 145-152.
- Dobraszczyk, B.J. (2003). Trigo y Harina. En: *Cereales y productos derivados. Química y Tecnología*. Eds.: Dendy, D.A.V. y Dobraszczyk, B.J. Ed.: Acribia S.A. Zaragoza. España.
- Dobraszczyk, B.J., Campbell G.M., Gan Z. (2003). Pan: un alimento único. En: *Cereales y productos derivados. Química y Tecnología*. Eds.: Dendy, D.A.V. y Dobraszczyk, B.J. Ed.: Acribia S.A. Zaragoza. España.
- Dole, M. (1948). Statistical thermodynamics of the sorption of vapors by solids. *Journal of Chemical Physics*, **16**: 25-30.
- Drago, S.R., González, R.J. Chel-Guerrero, L., Valencia, M.E. (2007). Evaluación de la disponibilidad de minerales en harinas de frijol y en mezclas de maíz/frijol extrudidas. *Revista Información Tecnológica*, **18**: 41 – 46.
- Dubinin, M.M. (1989). Fundamentals of the theory of adsorption in micropores of carbon adsorbents: characteristics of their adsorption properties and microporous structures. *Carbon*, **27**: 457-467.
- Duckworth, R.B. (1972). The properties of water around the surfaces of food colloids. *Proceedings of the Institute of Food Science and Technology*, **5**: 50–62.
- Duckworth, R.B., Allison, J.Y., Clapperton, H.A.A. (1976). The aqueous environment for chemical change in intermediate moisture foods. En “*Intermediate moisture foods*”. Ed.: Davies R., Birch G.G. y Paker K.J. Applied Science. London.
- Dural, N.H., Hines, A.L. (1993). Adsorption of water on cereal-bread type dietary fibers. *Journal of Food Engineering*, **20**: 17-43.
- Eagland, D. (1975). Nucleic acids, peptides and proteins. En: *Water – A comprehensive treatise*, vol. 5. Ed: Franks, F. Plenum Press, New York.
- Edrisi, M., Langrish, T.A.G. (2015). Moisture sorption isotherms and net isosteric heat of sorption for spray-dried pure orange juice powder. *LWT - Food Science and Technology*, **62**: 875-882.
- Enderby, J.A. (1955). Water absorption by polymers, *Transactions of the Faraday Society*, **51**: 106-116.
- Erbaş, M., Aykın, E., Arslan, S., Durak, A.N. (2015). Adsorption behaviour of bulgur. *Food Chemistry*, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.06.050> (Aceptado para su publicación).

- Erbaş, M., Ertugay, M.F., Certel, M. (2005). Moisture adsorption behaviour of semolina and farina. *Journal of Food Engineering*, **69**: 191–198.
- Errington, J.R., Debenedetti, P.G. (2001). Relationship between structural order and the anomalies of liquid water. *Nature (London)*, **409**: 318–321.
- Escarnot, E., Dornez, E., Verspreet, J., Agneessens, R., Courtin, C. M. (2015). Quantification and visualization of dietary fibre components in spelt and wheat kernels. *Journal of Cereal Science*, **62**: 124–133.
- Fang, C., Campbell, G. M. (2003). On predicting roller milling performance V: Effect of moisture content on the particle size distribution from first break milling of wheat, *Journal of Cereal Science*, **37**: 31–41.
- FAO (2015). Perspectivas de cosechas y situación alimentaria. SMIA Sistema Mundial de Información y Alerta. N° 1, marzo, 1–46. [Documento internet]. URL: <http://www.fao.org/3/a-i4410s.pdf>. Último acceso: 03/09/2015.
- Fennema O.R. (1993). Química de los Alimentos. 2ª edición. Editorial Acribia, S.A. Zaragoza, España.
- Fennema, O.R. (1998). Química de los Alimentos. 3ª edición. Editorial Acribia, S.A. Zaragoza. España.
- Fernández, J.M. (2010). El pan. Definición, clasificación y normativa. En: *Libro Blanco del Pan*. Eds.: Gil Hernández, Serra Majem. Editorial Médica Panamericana S.A. Madrid. España.
- Fernández, S. (2013). Ficha de receta: Trigo de Almería. En: Canal Cocina. [Documento internet]. URL: <http://canalcocina.es/receta/trigo-de-almeria>.
- Fernández-Salguero, J., Gómez, R., Carmona, M.A. (1993). Water activity in selected high-moisture foods. *Journal of Food Composition and Analysis*, **6**: 364–369.
- Fernández-Salguero, J., Gómez, R., Carmona, M.A. (1994). Water activity of Spanish intermediate-moisture meat products. *Meat Science*, **38**: 341–346.
- Ferro-Fontan, C.F., Chirife, J., Bouquet, R. (1981). Water activity in multicomponent non-electrolyte solutions. *Journal of Food Technology*, **16**: 553–559.
- Ferro-Fontan, C.F., Chirife, J., Sancho, E., Iglesias, H.A. (1982). Analysis of a model for water sorption phenomena in foods. *Journal of Food Science*, **47**: 1590–1594.
- Finney, K.F., Barmore, M.A., (1948). Loaf volume and protein-content of hard winter and spring wheats. *Cereal Chemistry*, **25**: 291–312.
- Fito, P., Chiralt, A., Sanz, J., Fito, P.J., Betoret, N., Argüelles, A., (2001). Análisis termodinámico del equilibrio en alimentos estructurados salados. Influencia sobre la estabilidad y la calidad. *Congreso Iberoamericano de Ingeniería de Alimentos*, Valencia (España).

- Flory, P. J. (1941). Thermodynamics of high-polymer solutions. *Journal of Chemical Physics*, **9**: 660-661.
- Franks, F. (2000). Water, a matrix of life. *Royal Society of Chemistry: London*.
- Freundlich, H. (1926). Colloid and capillary chemistry. Ed: Methuen & Co., London.
- Fritz, W., Schlünder, E.U. (1974). Simultaneous adsorption equilibrium of organic solutes in dilute aqueous solutions on activated carbon. *Chemical Engineering Science*, **29**: 1279–1282.
- Furmaniak, S., Terzyk, A.P., Gauden, P.A., Rychlicki, G. (2005). Parameterization of the corrected Dubinin-Serpinsky adsorption isotherm equation. *Journal of Colloid and Interface Science*, **291**: 600-605.
- Furmaniak, S., Terzyk, A.P., Gołembiewski, R., Gauden, P.A., Czepirski, L. (2009). Searching the most optimal model of water sorption on foodstuffs in the whole range of relative humidity. *Food Research International*, **42**: 1203–1214.
- Fustier, P., Castaigne, F., Turgeon, S.L., Biliaderis, C.G. (2007). Semi-sweet biscuit making potential of soft wheat patent, middle-cut, and clear mill streams made with native and reconstituted flours. *Journal of Cereal Science*, **46**: 119–131.
- Gaines, C.S., Finney, P.F., Fleege, L.M., Andrews, L.C. (1996). Predicting a hardness measurement using the single kernel characterization system. *Cereal Chemistry*, **73**: 278-283.
- Gálvez, A.V., Aravena, E.L., Mondaca, R. L. (2006). Isotermas de adsorción en harina de maíz (*Zea mays* L.). *Ciencia e Tecnología de Alimentos*, **26**: 821-827.
- García-Pérez, J. V., Cárcel, J. A., Clemente, G., Mulet, A. (2008). Water sorption isotherms for lemon peel at different temperatures and isosteric heats. *LWT – Food Science and Technology*, **41**: 18–25.
- García-Villanova, B., Guerra, E. J. (2010). Cereales y productos derivados. En: *Tratado de Nutrición. Tomo II: Composición y calidad nutritiva de los alimentos. 2ª ed.* Ed.: Angel Gil. Editorial Médica Panamericana – Madrid (España).
- Garza, A. (2001). El trigo. Generalidades. Clasificación. Composición Química. Modificaciones del trigo. Peligros del trigo en el campo. [Documento internet]. URL: <http://www.monografias.com/usuario/perfiles/anagarzagarza/monografias>. Último acceso: 02/09/2015.
- Gascoyne, P.R.C., Pethig, R. (1977). Experimental and theoretical aspects of hydration isotherms for biomolecules. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, **73**: 171-180.
- Gazor, H.R., Chaji, H. (2010). Equilibrium moisture content and heat of desorption of saffron. *International Journal of Food Science and Technology*, **45**: 1703–1709.

- Ghodake, H.M., Goswami, T.K., Chakraverty, A. (2007). Moisture sorption isotherms, heat of sorption and vaporization of withered leaves, black and green tea. *Journal of Food Engineering*, **78**: 827–835.
- Gil, A., Grange, P. (1996). Application of the Dubinin-Radushkevich and Dubinin-Astakhov equations in the characterization of microporous solids. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **113**: 39-50.
- Gobin, P., Duviau, M.P., Wong, J.H., Buchanan, B.B., Kobrehel, K.K. (1996). Change in sulphydryl-disulfide status of wheat proteins during conditioning and milling. *Cereal Chemistry*, **73**: 495-498.
- Gómez Pallarés, M., León, A.E., y Rosell, C.M. (2007). Trigo. En: *De tales harinas, tales panes. Granos, harinas, y productos de panificación en Iberoamérica*. Eds.; León, A.E., y Rosell, C.M. Báez Impresiones, Córdoba, Argentina.
- Gómez R. (1990). Aportación al estudio de la actividad del agua (a_w) en alimentos de humedad intermedia. *Tesis doctoral*. Universidad de Córdoba. España.
- Gómez, R. (1992). Actividad del agua de los alimentos. Métodos de determinación. *Alimentaria*, **229**: 77-82.
- Gómez, R., Fernández-Salguero, J. (1992). Water activity and chemical composition of some food emulsions. *Food Chemistry*, **45**: 91-93.
- Gómez, R., Fernández-Salguero, J. (1993). Water activity of spanish intermediate moisture fish products. *Revista Española de Ciencia y Tecnología de Alimentos*, **33**: 651-656.
- Gómez, R., Fernández-Salguero, J., Carmona, M.A., Sánchez, D. (1993). Actividad del agua de alimentos de humedad intermedia. Productos de panadería y repostería. Misceláneos. *Alimentaria*, **248**: 55-57.
- Gómez, R., Alcalá, M., Vioque, M., Marcos, B (1995). Correlación entre la actividad del agua y punto crioscópico de frutas y hortalizas. *Alimentación. Equipos y Tecnología*, **14**: 117-119.
- González-Torralba, J., Arazuri, S., Jarén, C., Arregui, L.M. (2013). Influence of temperature and r.h. during storage on wheat bread making quality. *Journal of Stored Products Research*, **55**: 134-144.
- Goula, A.M., Karapantsios, T.D., Achilias D.S., Adamopoulos, K.G. (2008). Water sorption isotherms and glass transition temperature of spray dried tomato pulp. *Journal of Food Engineering*, **85**: 73–83.
- Grau, R., Hamm, R. (1953). Eine einfache methode zur bestimmung der wasserbindung in muskel. *Naturwissenschaften*, **40**: 29-30.
- Greenspan, L. (1977). Humidity Fixed Points of Binary Saturated Aqueous Solutions. *Journal of Research of the National Bureau of Standards, section A: Physics and*

Chemistry, **81A**: 89-96.

Greenway W.T. (1969). A wheat hardness index. *Cereal Science Today*, **14**: 4-7.

Guillot, B. (1991). A molecular-dynamics study of the far infrared spectrum of liquid water. *Journal of Chemical Physics*, **95**: 1543-1551.

Guillot, B. (2002). A reappraisal of what we have learned during 3 decades of computer simulations on water. *Journal of Molecular Liquids*, **101**: 219-260.

Gupta, R.B, Bekes, F., Wrigley, C.W., Moss, H.J. (1990). Prediction of wheat quality in breeding on the basis of LMW and HMW glutenin subunit composition. In: *Sixth Assembly of the Wheat Breeding Soc. of Australia*. Tamworth, NSW, Australia. pp: 217-225.

Guritno, P., Haque, E., Chung, D. S. (1990). Moisture sorption of bagged grain stored under tropical conditions. Research Report.nº 34. Pp 1-67. *Food and Feed Grains Institute, Kansas State University*. USA.

Hailwood, A. J., Horrobin, S. (1946). Absorption of water by polymers: Analysis in terms of a simple model. *Transactions of the Faraday Society*, **42**: 84-89.

Halsey, G. (1948). Physical adsorption on non-uniform surfaces. *The Journal of Chemical Physics*, **16**: 931-937.

Harkins, W.D., Jura, G. (1944). Surfaces of solids. XIII. A vapour adsorption method for the determination of the area of a solid without the assumption of a molecular area, and the areas occupied by nitrogen and other molecules on the surface of a solid. *Journal of the American Chemical Society*, **66**: 1362-1366.

Haynes, B.C. (1961). Vapor pressure determination of seed hygroscopicity. US Department of Agriculture and College Experiment Station, University of Georgia. . *Technical Bulletin n° 1229*. Pp: 1-20.

Hayoglu, I., Gamli, O.F. (2007). Water sorption isotherms of pistachio nut paste. *International Journal of Food Science and Technology*, **42**: 224-227.

Hébrard, A., Oulahna, D., Galet, L., Cuq, B., Abecassis, J., Fages, J. (2003). Hydration properties of durum wheat semolina: influence of particle size and temperature. *Powder Technology*, **130**: 211 – 218.

Henderson, S. M., (1952). A basic concept of equilibrium moisture. *Agricultural Engineering*, **33**: 29-32.

Henry, R.J. (2001). Biotechnology, cereal and cereal products quality. En: *Cereals Processing Technology*. Woodhead Publishing Limited and CRC Press. Pág. 112.

Hernández, E. (2005). Tecnología de Cereales. Lección 17. Proceso de Molienda. [Documento internet]. URL: http://datateca.unad.edu.co/contenidos/232016/contLinea/leccin_17_proceso_de_molien_da.html. Último acceso: 12/09/2015.

- Hill, P.E., Rizvi, S.S.H. (1982). Thermodynamic parameters and storage stability of drum dried peanut flakes. *Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie*, **15**: 185–190.
- Hoover, S.R., Mellon, E.F. (1950). Application of polarization theory to sorption of water vapour by high polymers, *Journal of the American Chemical Society*, **72**: 2562–2566.
- Hoseney, R.C. (1986). *Principle of Cereal Science and Technology* (p. 14). St Paul MN: American Association of Cereal Chemists.
- Hossain, M.D., Bala, B.K., Hossain, M.A., Mondol, M.R.A. (2001). Sorption isotherms and heat of sorption of pineapple. *Journal of Food Engineering*, **48**: 103–107.
- Hsieh, F. H., Martin, D.G., Black, H.C., Tipples, K.H. (1980). Some factors affecting the first break grinding of Canadian wheat, *Cereal Chemistry*, **57**: 217–223.
- Huttig, G.F. (1948). Zur Auswertung der Adsorptions-Isothermen, *Monatshefte für Chemie*, **78**: 177–184.
- Iglesias, H.A., Chirife, J. (1976a). Isothermic heats of water vapor sorption on dehydrated foods. Part I: Analysis of the differential heat curves. *Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie*, **9**: 116–122.
- Iglesias, H.A., Chirife, J. (1976b). Isothermic heats of water vapor sorption on dehydrated foods. Part II: Hysteresis and heat of sorption comparison with BET theory. *Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie*, **9**: 123–127.
- Iglesias, H.A., Chirife, J. (1976c). Prediction of the effect of temperature on water sorption isotherms of food material, *Journal of Food Technology*, **11**: 109–116.
- Iglesias, H.A., Chirife, J. (1976d). A model for describing the water sorption behavior of foods, *Journal of Food Science*, **41**: 984–992.
- Iglesias, H.A., Chirife, J. (1978). An empirical equation for fitting water sorption isotherms of fruits and related products. *Canadian Institute of Food Science and Technology Journal*, **11**: 12–15.
- Iglesias, H.A., Chirife, J. (1981). An equation for fitting uncommon water sorption isotherms in foods. *Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie*, **14**: 111–117.
- Iglesias, H.A., Chirife, J. (1982). *Handbook of Food Isotherms: Water Sorption Parameters for Food and Food Components*. Academic Press, New York, USA.
- Iglesias, H.A., Chirife, J., Lombardi, J. L. (1975). An equation for correlating equilibrium moisture content in foods. *Food Technology*, **10**: 289–294.
- Islas-Rubio A.R., Calderón de la Barca, A.M., Cabrera-Chávez, F., Cota-Gastélum, A.G., Beta, T. (2014). Effect of semolina replacement with a raw:popped amaranth flour blend on cooking quality and texture of pasta. *LWT - Food Science and Technology*, **57**: 217–222.

- Israelachvili, J. (1987). Solvation forces and liquid structure, as probed by direct force measurements. *Accounts of Chemical Research*, **20**, 415-421.
- Israelachvili, J. (1992). Intermolecular and surface forces. Ed: Academic Press, New York.
- Isse, M.G., Schuchmann, H., Schubert, H. (1993). Divided sorption isotherm concept: an alternative way to describe sorption isotherm data. *Journal of Food Process Engineering*, **16**: 147-157.
- Jacobs, P.J., Hemdane, S., Dornez, E., Delcour, J. A., Courtin, C. M. (2015). Study of hydration properties of wheat bran as a function of particle size. *Food Chemistry*, **179**: 296-304.
- Janjai, S., Bala, B.K., Tohsing, K. (2006). Equilibrium moisture content and heat of sorption of longan (*Dimocarpus longan* Lour.). *Drying Technology*, **24**: 1691–1696.
- Jayendra Kumar, A, Singh, R .R. B., Patil, G. R., Patel, A. A. (2005). Effect of temperature on moisture desorption isotherms of kheer. *LWT - Food Science and Technology*, **38**: 303–310.
- Jeppu G.P., Clement T.P. (2012). A modified Langmuir-Freundlich isotherm model for simulating pH-dependent adsorption effects. *Journal of Contaminant Hydrology*, **129–130**: 46–53.
- Jiménez, M.E., Zambrano, M.L., Aguilar, M.R. (2004). Estabilidad de pigmentos en frutas sometidas a tratamiento con energía de microondas. *Información Tecnológica*, **15**: 61-66.
- Johnson N. T., Brennan J.G. (2000). Moisture sorption isotherm characteristics of plantain (*Musa*, AAB). *Journal of Food Engineering*, **44**: 79-84.
- Jouppila, K., Roos, Y. H. (1997). Water sorption isotherms of freeze-dried milk products: applicability of linear and non-linear regression analysis in modeling. *International Journal of Food Science and Technology*, **32**: 459-471.
- Jovanovic, D.S. (1969). Physical adsorption of gases I: isotherms for monolayer and multilayer adsorption. *Colloid and Polymer Science*, **235**: 1203-1214.
- Juang, R.S., Chen, M.L. (1997). Application of the Elovich equation to the kinetics of metal sorption with solvent-impregnated resins. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. **36**, 813–820.
- Kaleemullah, S., Kailappan, R. (2004). Moisture sorption isotherms of red chillies. *Biosystems Engineering*, **88**: 95-104.
- Kaleemullah, S., Kailappan, R. (2007). Monolayer moisture, free energy change and fractionation of bound water of red chillies. *Journal of Stored Products Research*, **43**: 104-110.

- Kaleta, A., Górnicki, K. (2007). Influence of equilibrium moisture content data on results of vegetable drying simulation. *Polish Journal of Food And Nutrition Sciences*, **57**: 83-87.
- Kaminski, W., Albezweni, M. (1994). Calculation of water sorption isotherms for multicomponent protein-containing mixtures. *International Journal of Food Science and Technology*, **29**: 129-136.
- Kane, J.W., Sternheim, M.M. (1986). Propiedades térmicas de la materia. En: “*Física*”. Editorial Reverté, S.A., Barcelona.
- Kapsalis, J.G. (1987). Influences of hysteresis and temperature on moisture sorption isotherms. En: *Water activity: Theory and applications to food*. Ed: L.B. Rockland y L.R. Beuchat, Marcel Dekker, Inc., New York.
- Karel, M. (1973). Recent research and development in the field of low-moisture and intermediate-moisture foods. *CRC Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, **3**: 329–373.
- Karel, M. (1975). Water activity and food preservation. En: Fennema O. “*Principles of Food Science Principles of Food Preservation, part II*”. Ed. Marcel Dekker Inc. New York.
- Karel, M. (1988). Role of water activity. In: *Food Properties and Computer-Aided Engineering of Food Processing Systems* (R.P. Singh and A.U Medina, Eds.). Kluwer Academic: Oordrecht, The Netherlands, pp. 135-155.
- Karel, M.A., Proctor, B. E. (1955). New approach to humidity equilibrium data. *Modern Packaging*, **29**: 153-156.
- Kats, B.M., Kutarov, V.V. (1998). A modified BET equation for polylayer adsorption. *Adsorption Science Technology*, **16**: 257–262.
- Kaur, A., Singh, N., Ahlawat, A.K., Kaur, S., Singh, A.M., Chauhan, H., Singh, G.P. (2013). Diversity in grain, flour, dough and gluten properties amongst Indian wheat cultivars varying in high molecular weight subunits (HMW-GS). *Food Research International*, **53**: 63–72.
- Kawai, K., Toh, M., Hagura, Y. (2015). Effect of sugar composition on the water sorption and softening properties of cookie. *Food Chemistry*, **145**: 772–776.
- Kaymak-Ertekin, F., Gedik, A. (2004). Sorption isotherms and isosteric heat of sorption for grapes, apricots, apples and potatoes. *LWT - Food Science and Technology*, **37**: 429–438.
- Kent, N.L., Evers, A.D. (1994). *Technology of Cereals*, 4th Edition. Pergamon Press, Oxford.
- Khalloufi, S. Giasson, J., Ratti, C. (2000). Water activity of freeze dried mushrooms and berries. *Canadian Agricultural Engineering*, **42**: 51-56.

- Kim S.S., y Bhowmik, S.R. (1994). Moisture sorption isotherms of concentrated yogurt and microwave vacuum dried yogurt powder. *Journal of Food Engineering*, **21**: 157–175.
- Kiranoudis, C.T., Maroulis, Z.B., Tsami, E., Marinos-Kouris, D. (1993). Equilibrium moisture content and heat of desorption of some vegetables. *Journal of Food Engineering*, **20**: 55–74.
- Ko, J.W., Lee, W.Y., Lee, J.H., Ha, Y.S. (1999). Absorption characteristics of dried shiitake mushroom powder using different drying method. *Korean Journal of Food Science Technology*, **32**: 12–137.
- Kuhn, I. (1964). A new theoretical analysis of adsorption phenomena: Introductory part: The characteristic expression of the main regular types of adsorption isotherms by a simple equation. *Journal of Colloid Science*, **19**: 685-698.
- Labuza, T.P. (1968). Sorption phenomena in foods. *Food Technology*, **22**: 15–23.
- Labuza, T.P. (1975). Interpretation of sorption data in relation to the state of constituent water. En: *Water Relations in Food*, Duckworth, R. (ed) (Academic Press, New York, USA).
- Labuza, T.P. (1980), The effect of water activity on reaction-kinetics of food deterioration. *Food Technology*, **34**: 36-41.
- Labuza, T.P. (1984). Moisture sorption: Practical aspects of isotherm measurement and use. American Association of Cereal Chemists International, Minneapolis, MN.
- Labuza, T.P., Hyman, C.R. (1998). Moisture migration and control in multi-domain foods. *Trends in Food Science & Technology*, **9**: 47-55.
- Labuza, T. P., McNally, L., Gallagher, O., Hawkes, J., Hurtado, F. (1972). Stability of intermediate moisture foods. 1. Lipid oxidation. *Journal of Food Science*. **37**: 154-159.
- Labuza, T.P., Mizrahi, S., Karel, M. (1972). Mathematical models for optimization of flexible film packaging of foods for storage. *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers*, **15**: 150-155.
- Labuza, T.P., Kaanane, A., Chen, J.Y. (1985). Effect of temperature on the moisture sorption isotherms and water activity shift of two dehydrated foods. *Journal of Food Science*, **50**: 385-392.
- Lang, K. W., Steinberg, M. P. (1980). Calculation of moisture-content of a formulated food system to any given water activity. *Journal of Food Science*, **45**: 1228-1230.
- Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, **40**: 1361-1403.
- Law C. N., Young C.F., Brown J. W., Worland A. J. (1978). The study of grain-protein control in wheat using whole-chromosome substitution lines. En: *Seed Protein*

Improvement by Nuclear Technics (pp. 483-502). Vienna: International Atomic Energy Agency.

Lawlor, P.G., Lynch, P.B. (2001). Mycotoxins in pig feeds 1: Source of toxins, prevention and management of mycotoxicosis. *Irish Veterinary Journal*, **54**: 117–120.

Lazarides, H. N. (1991). Application of the transformed GAB equation to delineate moisture sorption behaviour of an intermediate moisture meat product. *LWT - Food Science and Technology*, **24**: 310-314.

Le Maguer, M. (1987). Mechanics and influence of water binding on water activity. En: *Water activity: Theory and applications to food*. L. Rockland and L.R. Beuchat eds. Marcel Dekker. New York.

Lee, J.H., Lee, J.L. (2008). Effect of drying method on the moisture sorption isotherms for *Inonotus obliquus* mushroom. *LWT - Food Science and Technology*, **41**: 1478–1484.

Létang, C., Samson, M.F., Lasserre, T.M., Chaurand, M., Abécassis, J. (2002). Production of Starch with Very Low Protein Content from Soft and Hard Wheat Flours by Jet Milling and Air Classification. *Cereal Chemistry*, **79**: 535-543.

Levine, I. N. (1995). Physical chemistry (4th ed.). New York: McGraw-Hill.

Lewicki, P.P. (1998). A three parameter equation for food moisture sorption isotherms. *Journal of Food Process Engineering*, **21**: 127-144.

Lewicki, P.P. (2000). Raoult's law based food water sorption isotherm. *Journal of Food Engineering*, **43**: 31-40.

Lewicki, P.P. (2009). Data and models of water activity II: solid foods. En: *Food Properties Handbook. Second Edition*. Ed: M. Safiur Rahman. CRC Press. pp. 67-152.

Lewicki, P.P., Wolf, W.R. (1995). Rheological properties of raisins 2. Effect of water activity. *Journal of Food Engineering*, **26**: 29-43.

Lewin, S. (1974). Displacement of water and its control of biochemical reactions. Academic Press, London.

Lewis G. N. (1908). The osmotic pressure of concentrated solutions, and the laws of the perfect solution. *Journal of the American Chemical Society*, **30**: 668–683.

Lide, D.R. (1993/1994). Handbook of chemistry and physics. 74 ed. CRC Press. Boca Raton, FL.

Lomauro, C.J., Bakshi, A.S., Labuza, T.P. (1985a). Evaluation of food moisture sorption isotherm equations. Part I: Fruit, vegetable and meat products. *LWT - Food Science and Technology*, **18**, 111–117.

Lomauro, C.J., Bakshi, A.S., Labuza, T.P. (1985b). Evaluation of food moisture sorption isotherm equations. Part II: milk, coffee, tea, nuts, oilseeds, spices and starchy

foods. *LWT - Food Science and Technology*, **18**: 118–124.

Lopes Filho, J.F, Romanelli, P.F., Barboza, S.H.R., Gabas, A.L., Telis-Romero, J. (2002). Sorption isotherms of alligator's meat (*Caiman crocodiles yacare*). *Journal of Food Engineering*, **52**: 201–206.

López, A., Martínez, N., Camacho, M.M. (2009). Efecto de la humedad en las propiedades texturales de las patatas fritas. Estudio de los límites críticos del producto. *Alimentación*, **245**: Julio-Agosto, 48-51.

López-Bellido, R.J. (1999). Principales índices que definen la calidad del trigo duro. [Documento internet] URLs: <http://www.terralia.com/revista9/pagina24.htm>; <http://www.terralia.com/revista9/pagina25.htm>. Último acceso: 06/09/2015.

MAGRAMA (2015a). Cereales. Producción y Superficies. [Documento internet]. URL: <http://www.magrama.gob.es/es/agricultura/temas/producciones-agricolas/cultivos-herbaceos/cereales/#para2>. Último acceso: 03/09/2015.

MAGRAMA (2015b). Cereales. Balances de gestión de cereales. Balance provisional de cereales en España, Campaña 2014/2015. [Documento internet]. URL: <http://www.magrama.gob.es/es/agricultura/temas/producciones-agricolas/cultivos-herbaceos/cereales/balances-de-gestion-de-cereales/>. Último acceso: 03/09/2015.

Marcos, A. (1993). Water Activity in Cheese in Relation to Composition, Stability and Safety. En “*Cheese: Chemistry, Physics and Microbiology*”, 2nd de. (P.F. FOX), 1er Volumen, Capítulo 11, pág. 439-69, Chapman & Hall, London. UK.

Marcos Esteban, B. (1996). Obtención acelerada de datos de sorción de humedad. Aplicación práctica a sorbatos y sorbentes estándar de referencia. Alimentos y bebidas. Tesina de licenciatura.

Marcos Esteban, B. (1997). Método simple para determinar la actividad del agua en el rango de crecimiento microbiano. *Alimentaria*, **284**, 25-27.

Marcos Esteban, B. (2002). Adsorción de humedad de especias desecadas. Aceleración estática y reciclado térmico dinámico. *Tesis doctoral*. Universidad de Córdoba. España.

Marín, Z.R. (1998). Elementos de nutrición humana. Editorial de la Universidad Nacional a Distancia (EUNED). San José, Costa Rica.

Maroulis, Z.B., Tsami, E., Marinos-Kouris, D., Saravacos, G.D. (1988). Application of the GAB model to the moisture sorption isotherms for dried fruits. *Journal of Food Engineering*, **7**: 63-78.

Martín, A., Martín, J.A., Lozano, R. (2007). La repostería básica profesional (Aspectos transversales). Visión Libros, Madrid, España.

Martínez, N., Andrés, A., Chiralt, A., Fito, P. (1998). Termodinámica y cinética de sistemas alimento entorno. Ed: Universidad Politécnica de Valencia. Valencia. España.

- Martín-Santos, J., Vioque, M., Gómez, R. (2009a). "Isotermas de sorción de humedad a 30° C de variedades de pescado salado y seco de diferente formato". *V Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología de los Alimentos*. Murcia. España.
- Martín-Santos, J., Vioque, M., Gómez, R. (2009b). Cinética de sorción de humedad en productos de molinería. Caracterización matemática y dependencia de la temperatura. *I Congreso Científico de Investigadores en Formación*. Universidad de Córdoba. España.
- Martín-Santos J., Vioque M., Gómez R. (2010). Isotermas de sorción de humedad como herramienta de gestión de la seguridad alimentaria durante el almacenamiento de la harina de trigo. *7ª Reunión de la Sociedad Española de Seguridad Alimentaria. Avances en la Seguridad de los Alimentos*. Granada. España.
- Martín-Santos, J., Vioque, M., Gómez, R. (2012). Thermodynamic properties of moisture adsorption of whole wheat flour. Calculation of net isosteric heat. *International Journal of Food Science and Technology*, **47**: 1487–1495.
- Maskan, M., Göğüş, F. (1997). The Fitting of Various Models to Water Sorption Isotherms of Pistachio nut paste. *Journal of Food Engineering*, **33**: 227-237.
- Mataix J., Avilés, F. (2003). Tabla de composición de alimentos. 4ª edición. Instituto de Nutrición y Tecnología de los Alimentos, Universidad de Granada (España).
- McCune, T.D., Lang, K.W., Steinberg, M.P. (1981). Water activity determination with the proximity equilibration cell. *Journal of Food Science*, **46**: 1978-79.
- McGavak, J., Patrick, W.A. (1920). The adsorption of sulfur dioxide by the gel of silicic acid. *Journal of the American Chemical Society*, **42**: 946-978.
- McLaren, D., Rowen, J. W. (1951). Sorption of water vapour by proteins and polymers: A review. *Journal of Polymer Science*, **7**: 289-234.
- McLaughlin, C.P., Magee, T.R.A. (1998). The Determination of Sorption Isotherm and the Isosteric Heats of Sorption for Potatoes. *Journal of Food Engineering*, **35**: 267-280.
- McMinn, W.A.M., Magee, T.R.A. (2003). Thermodynamic properties of moisture sorption of potato. *Journal of Food Engineering*, **60**: 157–165.
- McMinn, W.A.M., Al-Muhtaseb, A.H., Magee, T.R.A. (2005). Enthalpy–entropy compensation in sorption phenomena of starch materials. *Food Research International*, **38**: 505–510.
- McMinn, W.A.M., McKee, D.J., Magee, T.R.A. (2007). Moisture adsorption behaviour of oatmeal biscuit and oat flakes. *Journal of Food Engineering* **79**: 481–493.
- Menkov, D. M. (2000). Moisture sorption isotherms of chickpea seeds at several temperatures. *Journal of Food Engineering*, **45**: 189-194.

Mettler - Toledo GmbH (1999). Operating instructions. Bidirectional data interface of AE balances 012 option (CL/RS232C).

Mettler Instrumente AG (1987). Instrucciones de manejo. Mettler balanzas analíticas.

Midoux, N., Hošek, P., Pailleres, L., Authelin, J. (1999). Micronization of pharmaceutical substances in a spiral jet mill. *Powder Technology*, **104**: 113–120.

Miller, B.S., Pomeranz, Y., Afework, S. (1984). Hardness (texture) of hard red winter wheat grown in a soft wheat area and of soft red Winter wheat grown in a hard wheat area. *Cereal Chemistry*, **61**: 201-203.

Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente (2013). Superficie y Producción de cereales en España. [Documento internet]. URL: <http://www.magrama.gob.es/es/agricultura/temas/producciones-agricolas/cultivos-herbaceos/cereales/#para2>

Miranda, G. (2003). Influencia de la temperatura, el envase y la atmósfera en la conservación de uvas pasas y de albaricoques deshidratados. *Tesis doctoral*. Servicio de publicaciones de la Universidad de Valencia. España.

Mizrahi, S., Karel, M. (1977). Moisture transfer in a packaged product in isothermal storage: extrapolating the data to any package-humidity combination and evaluating water sorption isotherms. *Journal of Food Processing and Preservation*, **1**: 225-234.

Mizrahi, S., Ramon, O., Silberberg-Bouhnik, M., Eichler, S., Cohen, Y. (1997). Scaling approach to water sorption isotherms of hydrogels and foods. *International Journal of Food Science and Technology*, **32**: 95-105.

Mok, C., Hettiarachchy, N. S. (1990). Moisture sorption characteristics of ground sun flower nutmeat and its products. *Journal of Food Science*, **55**: 786–789.

Molero A., Gordillo, M.D., Martínez de la Ossa, E.J. (1997). Caracterización del aceite de germen de trigo extraído con dióxido de carbono líquido y supercrítico. *Grasas y Aceites*, **48**: 87-92.

Moreira, R., Chenlo, F., Torres, M. D. (2009). Simplified algorithm for the prediction of water sorption isotherms of fruits, vegetables and legumes based upon chemical composition. *Journal of Food Engineering*, **94**: 334–343.

Moreira, R., Chenlo, F., Torres, M.D., Prieto D.M. (2010). Water adsorption and desorption isotherms of chestnut and wheat flours. *Industrial Crops and Products*, **32**: 252–257.

Moreno Rojas, R. (2000). Nutrición y Dietética para Tecnólogos de Alimentos. Ediciones Díaz de Santos, S.A. Madrid.

Moros, M.C. (2004). Las Proteasas y su acción sobre el gluten. *AlimentariaOnline*. [Documento internet]. URL.: <http://alimentariaonline.com/2004/10/27/las-proteasas-y-su-accion-sobre-el-gluten/>. Último acceso: 05/09/2015.

- Mortimore, S., Wallace, C. (1996). HACCP Enfoque práctico. Editorial Acribia S.A. Zaragoza España.
- Mulet, A., Garcia-Pascual, P., Sanjuan, N., Garcia-Reverter, J. (2002). Equilibrium isotherms and isostéric heats of morel (*Morchella esculenta*). *Journal of Food Engineering*, **53**, 75–81.
- Murrieta-Pazos, I., Galet, L., Patry, S., Gaiani, C., Scher, J. (2014). Evolution of particle structure during water sorption observed on different size fractions of durum wheat semolina. *Powder Technology*, **255**: 66–73.
- Nawar, W.W. (1996). Lipids. En: *Food Chemistry* (3rd ed.). Ed. Fennema R.O., Marcel Dekker, Inc., New York. Pags. 225-320.
- Nelson, R.M. (1983). A model for sorption of water-vapor by cellulosic materials. *Wood and Fiber Science*, **15**: 8-22.
- Nelson, K, Mathai, M.L., Ashton, J.F., Donkor, O.N., Vasiljevic, T., Mamilla, R., Stojanovska, L. (2016). Effects of malted and non-malted whole-grain wheat on metabolic and inflammatory biomarkers in overweight/obese adults: A randomized crossover pilot study. *Food Chemistry*, **194**: 495–502. doi:10.1016/j.foodchem.2015.08.023
- Norrish, R. S. (1966). An equation for the activity coefficients and equilibrium relative humidities of water in confectionery syrups. *International Journal of Food Science and Technology*, **1**: 25-39.
- OMS (2007). Organización Mundial de la Salud Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO). *Códex Alimentarius*. Cereales, legumbres, leguminosas, y productos proteínicos vegetales. Ed: FAO, Roma, Italia.
- Osborne, T. (1907). The proteins of the wheat kernel. Washington, DC: Carnegie Institute of Washington. USA.
- Osella, C.A., Sánchez, H.D., González, R.J., de la Torre, M.A.. (2006). Molienda de Trigo: Ensayos Comparativos de Escala Industrial con Planta Piloto. *Información Tecnológica*, **17**: 33-39.
- Oswin, G. R. (1946). The kinetics of package life. III. The isotherm. *International Chemistry Industry*, **65**: 419-421.
- Paláu, A. (1788). Parte práctica de Botánica del caballero Carlos Linneo. Tomo VIII. Imprenta Real. Madrid.
- Palipane, K.B., Driscoll, R.H. (1992). Moisture sorption characteristics of In-Shell macadamia nuts. *Journal of Food Engineering*, **18**: 63-76.
- Palou, E., Lopez-Malo, A., Argai, A. (1997). Effect of temperature on moisture sorption isotherms of some cookies and corn Snacks. *Journal of Food Engineering*, **31**: 85–93.

Pamplona, J.D. (2006). Salud por los Alimentos. Editorial Safeliz S.L. Colmenar Viejo, Madrid (España).

Papadopoulos, A.N., Avramidis, S., Elustondo, D. (2005). The sorption of water vapour by chemically modified softwood: analysis using various sorption models, *Wood Science and Technology*, **39**: 99-112.

Payne P.I., Corfield K.G., Holt L.M., Blackman J.A. (1981). Correlations between the inheritance of certain high molecular weight subunits of glutenin and breadmaking qualities in progenies of six crosses of bread wheat. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **32**: 51-60.

Payne P. I., Holt, L. M., Worland, A.J., Law, C. N. (1984) Wheat storage proteins: their genetics and their potential for manipulation by plant breeding. *Philosophical Transactions of the Royal Society B*, **304**: 359- 371.

Peirce, F.T. (1929). A two-phase theory of the absorption of water vapour by cotton cellulose *Journal of Textile Institute*, **20**: 133-150.

Peleg, M. (1993). Assessment of a semi-empirical four parameter general model for sigmoid moisture sorption isotherms. *Journal of Food Process Engineering*, **16**: 21-37.

Pelshenke, P.A. (1933). A short method for the determination of gluten quality of wheat. *Cereal Chemistry*, **10**: 90.

Peng, G., Chen, X., Wu, W., Jiang, X. (2007). Modeling of water sorption isotherm for corn starch. *Journal of Food Engineering*, **80**: 562–567.

Peng, C., Wang, L., An, F., Zhang, L., Wang, Y., Li, S., Wang, C., Liu, H. (2015). Fate of ochratoxin A during wheat milling and some Chinese breakfast processing. *Food Control*, **57**: 142-146.

Peña, C., Salazar, Z. (1994). Efecto de enzimas comerciales sobre el potencial de panificación de una harina de trigo. *Información Tecnológica*, **5**: 51-56.

Peña, R.J. (1997a). Wheat quality for bread and baked food needs. In: *Wheat Research Needs Beyond 2000*. Eds.: S Nagarajan, G Singh, B S Tyagi. Narosa Publishing House, New Delhi. págs: 302- 312.

Peña, R.J., Ortiz-Monasterio, J.I., Sayre, K.D. (1997b). Estrategias para mejorar (o mantener) la calidad panadera en trigo de alto potencial de rendimiento. En: *Explorando altos rendimientos en trigo*. Eds.: Kohli, M.M. y Martino, D. La Estanduela, Uruguay. CIMMYT-INIA. Pág. 292

Peña, R.J. (2003). Contribución de las gluteninas (alto y bajo peso molecular) y las gliadinas al mejoramiento de la calidad del trigo. En: *Estrategias y metodologías utilizadas en el mejoramiento del trigo: un enfoque multidisciplinario*. Eds.: Kohli, M.M., Díaz, M., y Castro, M. Seminario Internacional, La Estanduela, Uruguay. CIMMYT-INIA. Págs. 151-161.

- Pfost, H.B., Mourer, S.G., Chung, D.S., Milliken, G.A. (1976). Summarizing and reporting equilibrium moisture data for grains. *American Society of Agricultural Engineer*. Technical Report, 76-3520. American Society of Agricultural Engineers, St Joseph.
- Pickett, G. (1945). Modification of the Brunauer–Emmett–Teller theory of multimolecular adsorption. *Journal of the American Chemical Society*, **67**: 1958-1962.
- Piot, O., Autran, J.C., Manfait, M. (2000) Spatial distribution of protein and phenolic constituents in wheat grain as probed by confocal raman microspectroscopy. *Journal of Cereal Science*, **32**: 57–71.
- Pollatos, E.P., Riganakos, K.A., Demertzis P.G. (2013). Moisture sorption characteristics of Greek durum wheat semolina. *Starch/Stärke*, **65**: 1051–1060.
- Pollio, M.L. (1985). Determinación de las isothermas de sorción de agua en híbridos y variedades nacionales de girasol y soja con referencia a la prevención del desarrollo de hongos durante el almacenamiento. *Tesis Doctoral*. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. Argentina.
- Pomeranz, Y. (1988). Chemical composition of kernel structures. En: Pomeranz Y., *Wheat chemistry and technology*, 3rd ed. Vol 10. St. Paul MN: American Association of Cereal Chemists. Pags. 97-158.
- Popovski, D., Mitrevski, V. (2004). A method for extension of the water sorption isotherm models. *Electronic Journal of Enviromental, Agricultural and Food Chemistry*, **3**: 799-803.
- Popovski, D., Mitrevski, V. (2005). A method for generating water sorption isotherm models. *Electronic Journal of Enviromental, Agricultural and Food Chemistry*, **4**: 945-948.
- Portela, J. R., Nebot, E., Martinez de la Ossa, E. (2001). Kinetic comparison between subcritical and supercritical water oxidation of phenol. *Chemical Engineering Journal*, **81**: 287 – 299.
- Posner, E. S. (2000). Wheat. En: *Handbook of Cereal Science and Technology. Second edition*. Eds.: Pulp, K. y Ponte, J.G. Marcel Dekker, New York. Pág. 25.
- Potter, N. N., y Hotchkiss, J. H. (1999). Ciencia de los Alimentos. Aspen Publishers, Inc. Ed. Acribia. Zaragoza. España.
- Prieto, F., Gordillo, A., Prieto, J., Gómez, C., Román, A. (2006). Evaluación de las isothermas de sorción en cereales para desayuno. *Superficies y Vacío*, **19**: 12-19.
- Prior B.A. (1979). Measurement of water activity in food: a review. *Journal of Food Protection*, **42**: 668-674.
- Protonotariou, S., Drakos, A., Evageliou, V., Ritzoulis, C., Mandala, I. (2014). Sieving fractionation and jet mill micronization affect the functional properties of wheat flour.

Journal of Food Engineering, 134: 24–29.

Quirijns, E.J., van Boxtel, A.J.B., van Loon, W.K.P., van Straten, G. (2005). Sorption isotherms, GAB parameters and isosteric heat of sorption. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **85**: 1805–1814.

Radke, C.J., Prausnitz, J.M. (1972). Adsorption of organic solutes from dilute aqueous solution on activated carbon. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, **11**, 445-451.

Rahman, S. (1995). *Food Properties Handbook*. Ed.: S. Rahman, CRC Press, Boca Raton (Florida).

Rahman, M.S. (2009). *Food Properties Handbook*. Second Edition. Ed: M. Safiur Rahman. CRC Press, Taylor & Francis Group. Boca Raton, USA.

Rahman, M.S., Labuza, T.P. (2002). Actividad del agua y conservación de alimentos, En: *Manual de conservación de los alimentos*. Ed: M.S. Rahman, Acribia, Zaragoza.

Ramesh, M. N. (2003). Moisture transfer properties of cooked rice during drying. *LWT - Food Science and Technology*, **36**: 245–255

Rao, M.A., Rizvi, S.S.H. (1995). *Engineering Properties of Foods* (Marcel Dekker Inc, New York, USA).

Redlich, O., Peterson, D. L. (1959). A useful adsorption isotherm. *Journal of Physical Chemistry*, **63**: 1024-1026.

Reid, D.S., Fennema, O.R. (2010). Agua y hielo. En: “*Fennema Química de los alimentos*. 3ª ed.”. Eds.: Damodaran, S., Parkin, K y Fennema, O. Ed. Acribia, S.A. Zaragoza.

Reinsch, M., Töpfer, A., Lehmann, A., Nehls, I. (2005). Determination of ochratoxin A in wine by liquid chromatography tandem mass spectrometry after combined anion-exchange/reversed-phase clean-up. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **381**: 1592-1595.

Resnik, S.L. , Chirife, J. (1988). Proposed theoretical water activity values at various temperatures for selected solutions to be used as reference sources in the range of microbial growth. *Journal of Food Protection*, **51**: 419-423.

Risueño, C. (1834). *Diccionario de Veterinaria y sus Ciencias Auxiliares*. Imprenta de los hijos de Dña. Catalina Piñuela. Madrid.

Rizvi, S.S.H. (1986). Thermodynamics of foods in dehydration. In M.A. Rao, & S. S. H. Rizvi (Eds.), *Engineering properties of food* (pp. 133–214). New York: Marcel Dekker.

Rizvi, S.S.H. (1995). Thermodynamics properties of food in dehydration. In M.A. Rao & S. S. H. Rizvi (Eds.), *Engineering properties of foods* (2nd ed.), pp. 223–309. New

York: Marcel Dekker Inc.

Rizvi, S.S.H., Benado, A.L. (1984). Thermodynamic analysis of drying foods. *Drying Technology*, **2**: 471-502.

Rockland, L. B. (1960). Saturated Salt Solutions for Static Control of Relative Humidity between 5° and 40° C. *Analytical Chemistry*, **32**: 1375-1376.

Rockland, L. B. (1969). Water activity and storage stability. *Food Technology*, **23**: 1241-1251.

Román-Gutiérrez, A., Guilbert, S., Cuq, B. (2002). Distribution of water between wheat flour components: a dynamic water vapor adsorption study. *Journal of Cereal Science*, **36**: 347-355.

Rontgen, W.C. (1882). VIII Über die constitution des flüssigen wassers. *Annual Reviews of Physical Chemistry*, **281**: 91-97.

Rooney, L.W., Huang, D.P. (2001). Starches for snack foods. En: *Snack foods processing*. Ed: Lusas, E.W. y Rooney, L.W. Technomic Publishing Company, Lancaster, Pennsylvania, USA.

Rosell, C.M., Blasco, S., Pérez-Munuera, I., Medina, O., Gómez, M., Caballero, A. (2005). Mejora de la calidad panaria de las proteínas de trigo mediante tratamiento con transglutaminasa. En: *Proteínas alimentarias y coloides de interés industrial. II Jornadas Internacionales de Proteínas y Coloides de Interés Industrial (JIPAC 2003, Sevilla)*. Secretariado de Publicaciones de la Universidad de Sevilla. España. Págs. 197-205.

Ross, K. D. (1975). Estimation of water activity in intermediate moisture foods. *Food Technology*, **29**: 26-34.

Rouquerol, F., Rouquerol, J. y Sing, K. (1999). Adsorption by powders and porous solids. Principles methodology and applications. Academic Press. San Diego (USA).

Roy, S., Gennadios, A., Weller, C. L., Testin, R. F. (2000). Water vapor transport parameters of a cast wheat gluten film. *Industrial Crops and Products*, **11**: 43-50.

Rudzinski W., Borowiecki T., Panczyk T., Dominko A. (2000). On the applicability of Arrhenius plot methods to determine surface energetic heterogeneity of adsorbents and catalysts surfaces from experimental TPD spectra. *Advances in Colloid and Interface Science*, **84**: 1-26.

Saad, M.M., Gaiani, C., Scher, J., Cuq, B., Ehrhardt, J.J., Desobry, S. (2009). Impact of re-grinding on hydration properties and surface composition of wheat flour. *Journal of Cereal Science*, **49**: 134-140.

Sablani, S.S., Kasapis, S. Rahman, M.S., Al-Jabri, A., Al-Habsi, N. (2004). Sorption isotherms and the state diagram for evaluating stability criteria of abalone. *Food Research International*, **37**: 915-924.

Sablani, S.S., Kasapis, S., Rahman, M.S. (2007). Evaluating water activity and glass

- transition concepts for food stability. *Journal of Food Engineering*, **78**: 266–271.
- Sala, R., Barroeta, A.C. (2003). Manual de microscopía de piensos. Servei de Publicacions de la Universitat Autònoma de Barcelona. Barcelona, España. Pág.33.
- Salwyn, H., Slawson, V. (1959). Moisture transfer in combination of dehydrated foods, *Food Technology*, **13**: 815-818.
- Sánchez, M.T. (2003). Procesos de elaboración de alimentos y bebidas. AMV Ediciones Mundiprensa. Madrid (España).
- Sandoval, A.J., Barreiro J.A. (2002). Water sorption isotherms of non-fermented cocoa beans (*Theobroma cacao*). *Journal of Food Engineering*, **51**: 119-123.
- Sanguansri, P., Augustin, M.A., (2006). Nanoscale materials development-a food industry perspective. *Trends in Food Science & Technology*, **17**: 547–556.
- Sanni, L. O., Aterén, C., Kuye, A. (1997). Moisture Sorption Isotherms of Fufu and Tapioca at different temperatures. *Journal of Food Engineering*, **34**: 203-212.
- Sapru, V., Labuza, T.P. (1996). Moisture transfer simulation in packaged cereal-fruit systems. *Journal of Food Engineering*, **27**: 45-61.
- Saravacos, G.D., Tsiourvas, D.A., Tsami, E. (1986). Effect of temperature on the water adsorption isotherms of sultana raisins. *Journal of Food Science*, **51**, 381–383, 387.
- Schuchmann, H., Roy, I., Peleg, M. (1990). Empirical models for moisture sorption isotherms at very high water activities. *Journal of Food Science*, **55**: 759-762.
- Schwartzberg, H. (1976). Effective heat capacities for the freezing and thawing of food. *Journal of Food Science*, **41**: 152-156.
- Schwarz, K.J., Stübner, R., Methner, F-J. (2012). Formation of styrene dependent on fermentation management during wheat beer production. *Food Chemistry*, **134**: 2121–2125.
- Scott, W.J. (1953). Water relations of *Staphylococcus aureus* at 30 °C. *Australian Journal of Biological Sciences*, **6**: 549-556.
- Scott, W.J. (1957). Water Relations of Food Spoilage Microorganisms. En: *Advances in Food Research* (eds. E.M. Mrak y G.F. Stewart), Cap. **7**, pags. 83-127.
- Serikawa, R., Usui, T., Nishiura, T., Sato, H., Hamada, S., Sekino, H. (2002). Hydrothermal flames in supercritical water oxidation: investigation in a pilot scale continuous reactor. *Fuel*, **81**: 1147- 1159.
- Serra, L., Raido, B. (2010). Consumo de pan en el mundo y en España. En: *Libro Blanco del Pan*. Eds.: Gil Hernández, Serra Magem. Editorial Médica Panamericana S.A. Madrid. España.

- Shivhare U.S., Arora S., Ahmed J., Raghavan G.S.V. (2004). Moisture adsorption isotherms for mushroom. *LWT- Food Science and Technology*, **37**: 133–137.
- Simmonds D. H., Barlow K.K., Wrigley C. W. (1973). The biochemical basis of grain hardness in wheat. *Cereal Chemistry*, **50**: 553-562.
- Sinija, V.R., Mishra, H.N. (2008). Moisture sorption isotherms and heat of sorption of instant (soluble) green tea powder and green tea granules. *Journal of Food Engineering*, **86**: 494–500.
- Smith, S.E. (1947). The sorption of water vapor by high polymers. *Journal of the American Chemical Society*, **69**: 646-651.
- Smith, C.E., Tucker, K.L. (2011). Health benefits of cereal fibre: a review of clinical trials. *Nutrition Research Reviews*, **24**: 118-131.
- Soekarto, S.T., Steinberg, M.P. (1981). Determination of binding energy for the three fractions of bound water. In: *Water Activity: Influences on Food Quality* (edited by L.B. Rockland and G.F. Stewart). pp. 265-279. New York, USA: Academics Press.
- Sopade, P.A., Ajisegeri, E.S. (1994). Moisture sorption study on Nigerian foods maize and sorghum. *Journal of Food Process Engineering*, **17**: 33–56.
- Souci, W.S., Fachmann, W., y Kraut, H. (2008). Food Composition and Nutrition Tables, 7th revised and completed edition. MedPharm. Taylor & Francis, a CRC Press Book.
- Southan, M., MacRitchie, F. (1999). Molecular weight distribution of wheat proteins. *Cereal Chemistry*, **76**: 827-836.
- Spiess, W.E.L., Wolf, W.R. (1983). The results of the COST 90 Project on water activity, En: *Physical Properties of Foods*, Ed: Applied Science Publishers, Londres.
- Spiess, W.E.L., Wolf, W. (1987). Critical Evaluation of Methods to Determine Moisture Sorption Isotherms. En “*Water Activity: Theory and Applications to Food*”, Ed.: L.B. Rockland y L.R. Beuchat, Capítulo 10, pág. 215-33, Marcel Dekker, Inc., New York, USA.
- Stanett, V., Haider, M. (1980). Sorption and transport of water vapor in glassy poly(acrylonitrile), *Polymer Engineering and Science*, **20**: 300-304.
- Staudt, P.B., Kechinski, C.P., Tessaro, I.C., Marczak, L.D.F., Soares, R. de P., Cardozo, N.S.M. (2013). A new method for predicting sorption isotherms at different temperatures using the BET model. *Journal of Food Engineering*, **114**: 139–145.
- Stenvert, N.L., Kingswood, K. (1977). The influence of the physical structure of the protein matrix on wheat hardness. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **28**: 11-19.
- Strohman, R.D. Yoerger, R. R. (1967). A new equilibrium moisture content equation. *Transactions of the ASAE*, **10**: 675-677.

Sugden, T.D. (2003). Fabricación de harina de trigo. En: *Cereales y productos derivados. Química y Tecnología*. Eds.: Dendy, D.A.V. y Dobraszczyk, B.J. Ed.: Acribia S.A. Zaragoza.

Sumczynski, D., Bubelova, Z., Sneyd, J., Erb-Weber, S., Mlcek, J. (2015). Total phenolics, flavonoids, antioxidant activity, crude fibre and digestibility in non-traditional wheat flakes and muesli. *Food Chemistry*, **174**: 319–325.

Sun, D. W., Woods, J. L. (1994). The selection of sorption isotherm equations for wheat based on the fitting of available data. *Journal of Stored Products Research*, **30**: 27-43.

Suppakul, P., Chalernsook, B., Ratisuthawat, B., Prapasitthi, S., Munchukangwan, N. (2013). Empirical modeling of moisture sorption characteristics and mechanical and barrier properties of cassava flour film and their relation to plasticizing-antiplasticizing effects. *LWT - Food Science and Technology*, **50**: 290-297.

Symes K.J. (1965). The inheritance of grain hardness in wheat as measures by the particle size index. *Australian Journal of Agricultural Research*, **16**: 113-123.

Szent-Gyorgyi, A. (1957). Bioenergetics. Academic Press, New York.

Temkin, M.J., Pyzhev, V. (1940). kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts. *Acta Physiochimica USSR*, **12**: 217-222.

Tester, D.A. (1956). The sorption of water by rubber, *Journal of Polymer Science*, **19**: 535-546.

Tester, R.F., Debon, S.J.J. (2000). Annealing of starch. A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, **27**: 1-12.

Thiewes, H.J., Steeneken, P.A.M. (1996). The glass transition and the sub-T, endotherm of amorphous and native potato starch at low moisture content. *Carbohydrate Polymers*, **32**: 123-130.

Thompson, T. L., Peart, R. M., Foster, G. H. (1968). Mathematical simulation of corn drying – A new model. *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers*, **1**: 582-586.

Timmermann, E. O. (1989). A BET-like three sorption stage isotherm. *Journal of Chemical Society Faraday Transactions*, **85**: 1631-1645.

Timmermann, E. O., Chirife, J. (1991). The physical state of water sorbed at high activities in starch in terms of the GAB sorption equation. *Journal of Food Engineering*, **13**: 171-179.

Timmermann, E. O., Chirife, J., Iglesias, H. A. (2001). Water sorption isotherms of foods and foodstuffs: BET or GAB parameters? *Journal of Food Engineering*, **48**: 19–31.

- Tirawanichakul, S., Tirawanichakul, Y., Sniso, E. (2008). Paddy dehydration by adsorption: Thermo-physical properties and diffusion model of agriculture residues. *Biosystems Engineering*, **99**: 249–255.
- Toğrul, H., Arslan, N. (2007). Moisture sorption isotherms and thermodynamic properties of walnut kernels. *Journal of Stored Products Research*, **43**: 252–264.
- Tomczak, E. (2004). Prediction of sorption isotherms of biodegradable polymers and their mixtures. *Drying 2004 – Proceedings of the 14th International Drying Symposium (IDS 2004)*, A, 209–216.
- Townsend G.M. (2003). Productos de confitería. En: *Cereales y productos derivados. Química y Tecnología*. Eds.: Dendy, D.A.V. y Dobraszczyk, B.J. Ed.: Acribia S.A. Zaragoza.
- Tronsmo, K.M., Færgestad, E.M., Schofield, J.D., Magnus, E.M. (2003). Wheat protein quality in relation to baking performance evaluated by the Chorleywood bread process and a hearth bread baking test. *Journal of Cereal Science*, **38**: 205–215.
- Truong, V., Bhandari, B.R., Howes, T., Adhikari, B. (2004). Glass transition behaviour of fructose. *International Journal of Food Science and Technology*, **39**: 569–578.
- Tsami, E. (1991). Net isosteric heat of sorption in dried fruits. *Journal of Food Engineering*, **14**, 327–335.
- Tsami, E., Marinos-Kouris, D., Maroulis, Z.B. (1990). Water sorption isotherms of raisins, currants, figs, prunes and apricots. *Journal of Food Science*, **55**: 1594–1597.
- Turnbull, K.M., Rahman, S. (2002). Endosperm texture in wheat. *Journal of Cereal Science*, **36**: 327–337.
- Udomkun, P., Argyropoulos, D., Nagle, M., Mahayothee, B., Müller, J. (2015). Sorption behaviour of papayas as affected by compositional and structural alterations from osmotic pretreatment and drying. *Journal of Food Engineering*, **157**: 14–23.
- UE (2006). Reglamento (CE) nº 1881/2006 de la Comisión, de 19 de diciembre de 2006, por el que se fija el contenido máximo de determinados contaminantes en los productos alimenticios (Texto pertinente a efectos del EEE). Versión consolidada a 31-07-2015.
- Van den Berg, C. (1991). Food-water relations: progress and integration, comments and thoughts. *Water Relations in Foods*, Levine, H. y Slade, L. (ed), Plenum Press, New York, USA. pp 21–28.
- Van den Berg, C., Bruin, S. (1981). Water activity and its estimation in food systems: theoretical aspects. In: Rockland, L.B., Stewart, G.F. (Eds.), *Water Activity: Influences on Food Quality*. Academic Press, New York.
- Vega, A., Andrés, A., Fito, P. (2005). Modelado de la cinética de secado del pimiento rojo (*Capsicum annuum* L. cv Lamuyo). *Información Tecnológica*, **16** (6): 3–11.

- Vega-Gálvez, A., Lara Aravena, E., Lemus Mondaca, R. (2006). Isotermas de adsorción en harina de maíz (*Zea Mais L.*). *Ciencia y Tecnología de los Alimentos*, **26**: 4-12.
- Vega-Gálvez, A., Palacios, M., Lemus-Mondaca, R. (2008). Moisture sorption isotherms and isosteric heat determination in chilean papaya. *Química nova*, **31**: 1417-1421.
- Velasco, R.J., Villada, H.S., Carrera, J.E. (2007). Aplicaciones de los Fluidos Supercríticos en la Agroindustria. *Información Tecnológica*, **18**, 53-65.
- Veltchev, Z.N., Menkov, N.D. (2000). Desorption isotherms of apples at several temperatures. *Drying Technology*, **18**: 1127-1137.
- Vidal, G., Bornhardt, C. (1991). La actividad del agua en los alimentos. *Alimentación, Equipos y Tecnología*, **7**: 159-164.
- Vidal, A., Sanchis, V., Ramos, A.J., Marín, S. (2015). Thermal stability and kinetics of degradation of deoxynivalenol, deoxynivalenol conjugates and ochratoxin A during baking of wheat bakery products. *Food Chemistry*, **178**: 276–286.
- Vierheilig, H., Ocampo J.A. (1991). Susceptibility and effectiveness of vesicular-arbuscular mycorrhizae in wheat cultivars under different growing conditions. *Biology and fertility of soils*, **11**: 290-294.
- Villanueva, R. M., Leong, M.H., Posner, E.S. y Ponte, J. G. (Jr). (2001). Split milling of wheat for diverse end-use products. *Cereal Food World*, **46**: 363-369.
- Viollaz, P.E., Rovedo, C.O. (1999). Equilibrium sorption isotherms and thermodynamic properties of starch and gluten. *Journal of Food Engineering*, **40**: 287-292.
- Vullioud, M., Márquez, C.A., Michelis, A.D. (2004). Desorption isotherms for sweet and sour cherry. *Journal of Food Engineering*, **63**: 15-19.
- Wang, N., Brennan, J. G. (1991). Moisture sorption isotherm characteristics of potatoes at four temperatures. *Journal of Food Engineering*, **14**: 269–282.
- Weast, R. C. (1979). CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press Inc., Boca Ratón, Florida.
- White, H.J., Eyring, H. (1947). The adsorption of water by swelling high polymeric materials. *Textile Research Journal*, **17**: 523-553.
- Williams, P.C., Sobering, D.C. (1986). Attempts at standardization of hardness testing of wheat II. The near infra-red reflectance method. *Cereal Foods World*, **31**: 417-420.
- Wolf, M., Walker, J.E., Kapsalis, J.G. (1972). Water vapor sorption hysteresis in dehydrated food. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **20**: 1073-1077.
- Wolf, W., Spiess, W.E.L., Jung, G. (1985). Standardization of isotherm measurements (COST- project 90 and 90 BIS). En: *Properties of water in foods*, Eds.: Simatos, D. &

Multon, J. L. Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht, Netherlands.

Wolf, W.R., Spiess, W.E.L., Jung, G. (1985). Sorption isotherms and water activity of food materials. ED: Elsevier Sciences Publishing, New York. USA.

Yang, S.W., Cotton, W.R. (1996). Universal approximation formulas of curvature corrections and equilibrium sizes of hygroscopic particles. *Journal of Applied Meteorology*, **35**: 2261-2269.

Yang, W., Sokhansanj, S., Cenkowski, S., Tangd, J., Wu, Y. (1997). A General Model for Sorption Hysteresis in Food Materials. *Journal of Food Engineering*, **33**: 421-444.

Yao, C. (2000). Extended and improved Langmuir equation for correlating adsorption equilibrium data. *Separation Science and Technology*, **19**: 237-242.

Young, J. H., Nelson, G. L. (1967). Theory of hysteresis between sorption and desorption isotherms in biological materials. *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers*, **10**: 260-263.

Zamora, F. (2009). La ocratoxina A; un problema emergente. *Mundo Alimentario*, Sept-Oct, 21-24.

Zhang, H. J., Wang, B. J. (2014). Fate of deoxynivalenol and deoxynivalenol-3-glucoside during wheat milling and Chinese steamed bread processing. *Food Control*, **44**: 86-91.

Zug, J.P. (2002). Isoterma de sorción de tres etapas y modelos de sorción restringida. En: *Curso de Fisicoquímica Especial*. Timmermann, E. O. Ed. Departamento de Química. Facultad de Ingeniería. Universidad de Buenos Aires. Argentina.

7. ANEXO. INDICIOS DE CALIDAD



Original article

Thermodynamic properties of moisture adsorption of whole wheat flour. Calculation of net isosteric heat

Julio Martín-Santos, Montserrat Vioque & Rafael Gómez*

Departamento de Bromatología y Tecnología de los Alimentos, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Ed., Darwin-Anexo, Ctra N-IVa Km 396, 14071 Córdoba, España

(Received 11 May 2011; Accepted in revised form 6 February 2012)

Summary The moisture sorption isotherms of whole wheat flour were determined at 10, 20 and 30 °C over a relative humidity range of 10–90%. Two models were applied to the sorption experimental data: the Guggenheim–Anderson–de Boer (GAB) and the Caurie models. The goodness of fit of the mathematical models was statistically evaluated by means of the root mean square per cent error (%RMS), obtaining values between 1.44 and 1.05 for GAB, and between 2.69 and 2.57 for the Caurie model. Hence, both models provided a good fit to the experimental data. The isosteric heat of sorption was calculated using two methods: the Clausius–Clapeyron expression and the Caurie equations, showing in both cases maximum values (11.03 and 12.39 kJ mol⁻¹, respectively) when moisture content was minimum (2.5 g H₂O per 100 g dry matter), and gradually diminishing to the value of the heat of vaporisation of pure water when moisture content reached a maximum value.

Keywords Isosteric heat, sorption isotherm, water activity, whole wheat flour.

Introduction

Wheat (*Triticum* spp.) is one of the most widely cultivated cereals in the world, with production reaching over 650 million tonnes in 2009. Human use of cereals is above 1000 million tonnes, equivalent to an annual per capita global consumption of around 153 kg per person (FAO, 2009). This grass is chiefly used to produce flour for bread and pastries and to prepare durum wheat pasta, breakfast cereals and other products used for human consumption. An increasing number of products made from whole wheat flour are now available. These products are highly recommended owing to their content in fibre, minerals (especially K, P, Mg, Zn and Mn), the vitamin B complex (thiamine, niacin, pyridoxine and to a lesser extent riboflavin), vitamin E and folic acid. Whole wheat flour (*Triticum aestivum* L.) contains 11.5% proteins, 60.5% starch, 2.1% sugars, 2.2% fat and 9% fibre (CESNID, 2008).

Knowledge of the sorption properties of foodstuffs is of great importance in food dehydration, especially with regard to quantitative approaches for predicting the shelf life of dried foods. Wheat flour is used in manufactured foods to improve desirable properties such as texture, mouth-feel and water sorption (Riganakos & Kontominas, 1997). In fact, the majority

of the sensorial properties of foods in which moisture content has been reduced (e.g. puffed wheat) depend on the amount of water the product can absorb. Given that these raw materials are characterised by their naturally high hygroscopicity, moisture sorption is of great importance in maintaining product stability.

The concept of water activity (a_w) most commonly used by researchers in the food industry can be defined as:

$$a_w = \frac{p}{p_0} = \frac{\text{relative humidity}}{100} \quad (1)$$

where p is the partial pressure of water in the food and p_0 the vapour pressure of pure water at the same temperature. The relationship between the equilibrium moisture content and water activity (a_w) of food at constant temperature and pressure is known as the *moisture sorption isotherm* (Labuza, 1968). These isotherms are an extremely important tool in the microbiological stability and acceptability of food products, drying process modelling and equipment design, calculation of moisture changes that may occur during storage, and for the selection of packaging materials (Sablani *et al.*, 2007).

Although several mathematical models exist to describe water sorption isotherms of food materials, no one equation gives accurate results for the whole range of water activities and for all types of foods

*Correspondent: E-mail: bt1godir@uco.es

(Al-Muhtaseb *et al.*, 2002). However, the Guggenheim-Anderson de Boer (GAB) equation has been recognised as the most versatile sorption model (Furmaniak *et al.*, 2009) as it provides the best description of sorption behaviour over a wide range of water activities. For this reason, the GAB model has been selected in this study for the mathematical representation of experimental data. Likewise, and considering that the hydration of a food can be explained by the number of adsorption centres rather than an infinite number of layers of water as in the original Brunauer Emmett Teller (BET) model, we tested a second three-parameter model that was reformulated from this equation, and whose new form is of unimolecular character (Caurie, 2005).

Thermodynamic functions can be used to analyse sorption phenomena as they provide insight into water properties and associated energy requirements. In this line, an important thermodynamic parameter is the *net isosteric heat of sorption*, which is defined as the heat of sorption of water from the food minus the heat of vaporisation of pure water, at the system temperature (Tsami *et al.*, 1990; McLaughlin & Magee, 1998). This parameter provides an indication of the state of the sorbed water and hence a measure of the physical, chemical and microbiological stability of the food material under given storage conditions (McMinn *et al.*, 2007).

Whilst some studies have been published on the equilibrium sorption properties of wheat flours, the information they provide is scarce and restricted to specific temperatures (Moreira *et al.*, 2010). On the other hand, no significant data are available for whole wheat flour. Thus, the main objective of this study was to obtain water vapour adsorption data of whole wheat flour at different temperatures that are common during the storage of these products in our latitude. Estimating the temperature dependence on this sorption process and calculating the net isosteric heat of sorption are of interest as they are necessary for good storage management.

Materials and methods

Whole wheat flour sample

The substrate used in the study was comprised of samples of whole wheat flour (extraction rate 100%) obtained from the first trituration of a blend of soft wheats (*Triticum aestivum* L.) of the following varieties: *Astral* (37%), *Betres* (8%), *Capitole* (18%), *Champlain* (25%) and *Pané247* (12%). The flour was purchased at an industrial flour plant located in Salamanca (Spain). The sample was divided into three similar batches for purposes of study and subjected to identical environmental conditions and experimental procedures.

The initial moisture content of the samples was determined in duplicate by dehydration in a vacuum oven at 100 °C (AOAC, 1995). Moreover, the native water activity of the samples was measured using a Decagon Devices CX-1 dew-point hygrometer (Pullman, St Paul, Minnesota, USA).

Water vapour sorption procedure

Water adsorption isotherms were determined at constant temperature (10, 20 and 30 °C). The temperatures were chosen to simulate variations in temperature across Spain. The samples were tempered to operational temperature for at least 8 h in a thermostatted laboratory environment using a HotCold L (SELECT) incubator equipped with a digital readout of the selected temperature and adjustable intervals of 0.1 °C whose thermostatic thermometer was previously calibrated to 0.0 °C with melting ice. We used a gravimetric isopiestic method. The samples were initially dehydrated at 30 °C in three consecutive stages. In a first stage, the samples were vacuum dried for 7 days. They were then kept over activated silica gel (SiO_2) in a desiccator for a further week, and finally in another desiccator over P_2O_5 . Following this step, each dehydrated sample was equilibrated stepwise at weekly intervals by exposing it over saturated solutions of LiCl, KCH_3COO , MgCl_2 , K_2CO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, NaBr, SrCl_2 , NaCl and KCl in a series of weighing bottles (Kartell® nº 345, 45 mm Ø) at 30, 20 and 10 °C, which provided constant relative humidities as shown in Table 1 (Greenspan, 1977). At high relative humidity ($a_w > 0.7$), a small quantity of crystalline thymol was placed in the desiccator to prevent microbial growth. The a_w of these solutions, which were previously acclimatised to the experimental temperature for 8 h, was verified by means of a Decagon Devices CX-1 dew-point hygrometer. The equilibrium moisture content was determined with weighings between transfers after equilibration at each relative humidity to determine moisture gains, which were expressed on a dry matter basis (g H_2O per 100 g dm) using the method described previously (Martín-Santos *et al.*, 2009). The equilibrium was considered to be reached when changes in mass were lower than 0.001 g g^{-1} (McMinn *et al.*, 2005).

Adsorption isotherms can be presented by plotting the equilibrium moisture content (g water per 100 g dry matter) vs. the water activity (a_w).

Data analysis

The relationships between water vapour adsorption capacities and equilibrium-relative humidities were described using two-three-parameter models: the GAB and the Caurie (2005) equation. The first is:

Table 1 Water activity values of the saturated salt solutions and equilibrium moisture content (m , g H₂O per 100 g dm) of whole wheat flour samples, at three temperatures

Salt	10.0 ± 0.1 °C		20.0 ± 0.1 °C		30.0 ± 0.1 °C	
	a_w	m	a_w	m	a_w	m
Lithium Chloride, LiCl	0.113	5.1	0.113	4.8	0.113	4.5
Potassium Acetate, KCH ₃ COO	0.234	7.5	0.231	7.0	0.216	6.3
Magnesium Chloride, MgCl ₂	0.335	9.1	0.331	8.7	0.324	8.2
Potassium Carbonate, K ₂ CO ₃	0.431	10.6	0.432	10.2	0.432	9.8
Magnesium Nitrate, Mg(NO ₃) ₂	0.574	12.7	0.544	12.0	0.514	11.1
Sodium Bromide, NaBr	0.622	13.7	0.591	12.9	0.560	12.0
Strontium Chloride, SrCl ₂	0.757	16.9	0.725	15.7	0.691	14.8
Sodium Chloride, NaCl	0.757	17.0	0.755	16.9	0.751	16.4
Potassium Chloride, KCl	0.868	21.7	0.851	20.7	0.836	19.5

$$\frac{m}{m_0} = \frac{a_w G k}{(1 - a_w)(1 - a_w k + a_w G k)} \quad (2)$$

where m is the equilibrium moisture content, m_0 is the monolayer moisture content (both expressed in dry matter) in which moisture content corresponds to the formation of a monomolecular layer on the internal surface of the food (Toğrul & Arslan, 2007), G is the Guggenheim constant, which is related to the difference between the sorption heat of the monolayer and the multilayer, and k is a correction constant for the properties of the multilayer molecules with respect to the pure water. These last two parameters are characteristic of the product.

The GAB equation was developed to fit sorption isotherms for a_w from 0 to 0.9 (Van den Berg & Bruin, 1981; Hébrard *et al.*, 2003). This model was recommended by the European Project Group COST 90 (Erbaş *et al.*, 2005). The procedure followed here was adapted to the protocol proposed by Bizot (1983), who transformed the original equation into:

$$\frac{a_w}{m} = A + B a_w^2 + C a_w \quad (3)$$

Coefficients A , B and C in eqn 3 and the multiple correlation coefficient (R^2) were obtained using non-linear least squares regression analysis (Table 2). These values are related to the thermodynamic parameters according to the following equations:

$$A = \frac{1}{m_0 G k} \quad (4)$$

$$B = \frac{k}{m_0} \left(\frac{1}{G} - 1 \right) \quad (5)$$

$$C = \frac{1}{m_0} \left(1 - \frac{2}{G} \right) \quad (6)$$

The second model is basically a reformulated three-parameter plottable equation with linearised form:

Table 2 Coefficients and parameters of Guggenheim–Anderson–de Boer and Caurie models

	N*	10.0 ± 0.1 °C	20.0 ± 0.1 °C	30.0 ± 0.1 °C
		9	9	9
GAB model	A	0.0106	0.0125	0.0147
	B	-0.0837	-0.0849	-0.0855
	C	0.1075	0.1065	0.1063
	m_0	8.1313	8.0052	7.8782
	G	15.8784	13.5918	11.7330
	k	0.7262	0.7333	0.7361
	R ²	0.9944	0.9958	0.9975
	%RMS	1.44	1.10	1.05
Caurie model	n	5.5416	5.2555	5.0188
	C ^{1/n}	1.4295	1.4482	1.4570
	m_0	7.9216	7.6112	7.3127
	C	7.2433	7.0031	6.6137
	a_w, m_0	0.2709	0.2742	0.2800
	$a_w, n m_0$	0.9771	0.9673	0.9570
	a_w, m_0^2	0.9968	0.9952	0.9933
	%RMS	2.67	2.57	2.69

*N corresponds to the number of saturated salt solutions.

$$\ln m = \ln C^{1/n} m_0 + \frac{2C^{1/n}}{m_0} \ln \frac{a_w}{1 - a_w} \quad (7)$$

where n is the number of unit volumes of space or adsorption centres on the unimolecular surface, and $C^{1/n}$ represents the weight of primary adsorbate molecules per unit volume of space and is a measure of the density of strongly bound primary adsorbate molecules (formerly the BET monolayer molecules). These two parameters are inversely related and, for a three-parameter equation, the third parameter m_0 may be taken as a constant of proportionality connecting the two inversely related parameters in the relationship:

$$n = \frac{m_0}{C^{1/n}} \quad (8)$$

The different parameters were obtained by plotting $\ln m$ against $\ln [a_w/(1 - a_w)]$.

Moreover, this model allows the a_w limits of the three states of moisture along the isotherm to be calculated from the following equations:

$$\frac{1}{a_w, m_0} = 1 + C^{1/2} \quad (9)$$

$$\frac{1}{a_w, nm_0} = 1 + \frac{C}{m_0^{n/2}} \quad (10)$$

$$\frac{1}{a_w, m_0^2} = 1 + \frac{1}{m_0^{n/2}} \quad (11)$$

Where a_w, m_0 (eqn 9) represents the limit a_w of the primary or strongly bound adsorbate molecules, a_w, nm_0 (eqn 10) is the limit of a_w of the secondary or weakly bound adsorbate molecules and finally a_w, m_0^2 (eqn 11) is the a_w limit of loosely bound molecules.

Goodness of fit was evaluated for both models by calculating the root mean square per cent error (RMS%) according to Jayendra Kumar *et al.* (2005) as follows:

$$\text{RMS\%} = 100 \times \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N \left[\frac{(x_{\text{ex}} - x_{\text{cal}})}{x_{\text{ex}}} \right]^2}{N}} \quad (12)$$

where N is the number of experimental data points, and x_{ex} and x_{cal} are experimental and predicted moisture content, respectively.

Temperature dependence

The GAB model parameters (m_0 , G , and k) were related to temperature by using the following Arrhenius-type equations (Kim & Bhowmik, 1994; Toğrul & Arslan, 2007; Moreira *et al.*, 2010):

$$m_0 = m'_0 \cdot \exp\left(\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (13)$$

$$G = G' \cdot \exp\left(\frac{H_0 - H_m}{RT}\right) \quad (14)$$

$$k = k' \cdot \exp\left(\frac{\lambda - H_m}{RT}\right) \quad (15)$$

where ΔH is an Arrhenius-type energy factor, H_0 and H_m are the heats of sorption of the monolayer and the multilayer of water, respectively, λ is the heat of condensation of pure water (kJ mol^{-1}), R is the universal gas constant ($8.3145 \text{ J per mol} \cdot \text{K}$) and T is absolute temperature (K).

To fit this procedure to the experimental data, the above-mentioned equations were used as linearised forms as shown in eqn 16 (Kaleemullah & Kailappan, 2007).

$$\ln \alpha = \ln \beta - \frac{\gamma}{RT} \quad (16)$$

where α is the parameter under study (m_0 , G , k), β is the pre-exponential factor (m'_0 , G' , k') and γ denotes the different energy factors (ΔH , $H_0 - H_m$, $\lambda - H_m$).

Calculation of the isosteric heat of sorption

The net isosteric heat of sorption is chiefly determined by calorimetric and thermogravimetric methods or by the direct use of the moisture sorption isotherms. The latter method, which was used here, is based on knowledge of the moisture sorption isotherms, which is used for a graphical solution of the Clausius Clapeyron equation (Tsami *et al.*, 1990; McMinn *et al.*, 2007); this procedure is possible assuming that moisture content of the system remains constant, and heat of vaporisation of pure water and excess heat of sorption do not change with temperature (Goula *et al.*, 2008):

$$q_{\text{st}} = -R \frac{\partial \ln a_w}{\partial (1/T)} \quad (17)$$

and

$$q_{\text{st}} = Q_{\text{st}} - \lambda \quad (18)$$

where a_w is the water activity, q_{st} is the net isosteric heat of sorption (kJ mol^{-1}) and Q_{st} represents the isosteric heat of sorption (kJ mol^{-1}).

The net isosteric heat of sorption can be calculated from eqn (17) by plotting the $\ln a_w$ against $1/T$ for a specific moisture content of material and determining the slope which equals $-q_{\text{st}}/R$ (Kaymak-Ertekin & Gedik, 2004; Goula *et al.*, 2008). This procedure is repeated for different moisture contents to determine the dependence of q_{st} on the moisture content (Fig. 4).

Nevertheless, Caurie (2005) proposes an alternative and more recent method to calculate this parameter. Thus, if the moisture content remains constant, we can use the equation:

$$\ln\left(\frac{a_w}{1 - a_w}\right) = \frac{q_{\text{st}}}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (19)$$

In this way, when sorption data are available at several temperatures, a plot of $\ln(a_w/1 - a_w)$ vs. $1/T$ gives a straight line with a negative slope (q_{st}/R) from which an isosteric heat of adsorption per unit weight of adsorbent can be estimated.

Results and discussion

Moisture sorption

The initial water content of the whole wheat flour samples was $9.607 \text{ g H}_2\text{O per } 100 \text{ g dry matter}$. The initial values of a_w exhibited by the sample relative to

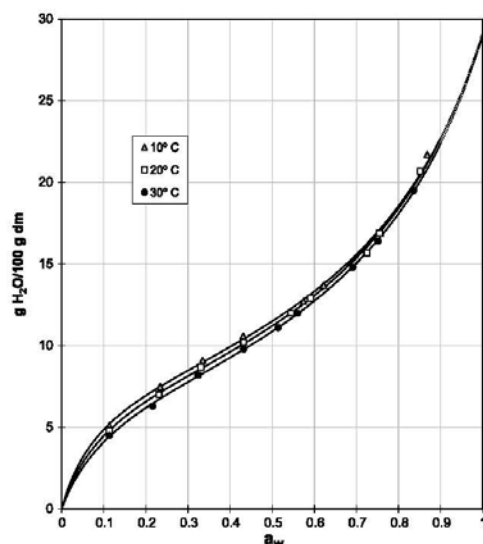


Figure 1 Moisture adsorption isotherms for whole wheat flour at 10, 20 and 30 °C using the Guggenheim-Anderson-de Boer model.

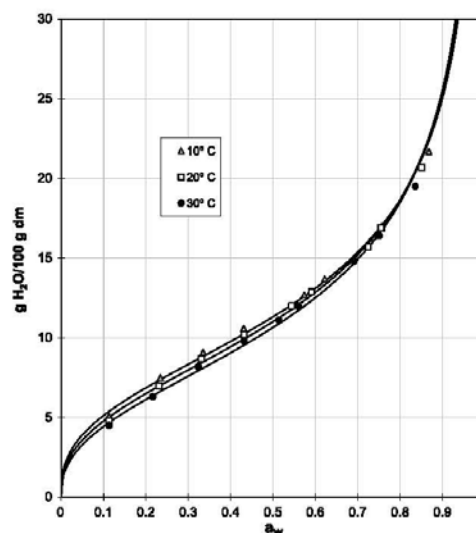


Figure 2 Moisture adsorption isotherms for whole wheat flour at 10, 20 and 30 °C using the Caurie model.

the different temperatures were 0.363, 0.394 and 0.425 at 10, 20 and 30 °C, respectively.

The experimental results for the equilibrium moisture content of samples at each a_w for the three temperatures are given in Table 1. The equilibrium moisture content at each a_w represents the mean value of three replications. The standard deviation of each experimental point was within the range of 0.04–0.16.

The moisture sorption isotherms obtained from the sorption data of the samples at 10, 20 and 30 °C are shown in Figs 1 and 2. As can be seen, the isotherms can be considered Type II isotherms according to the BET classification (Brunauer *et al.*, 1940). These isotherms are typical of products with a high starch content (McMinn *et al.*, 2007). The graphs reveal that the wheat flour retained small amounts of water at low a_w levels. This could be attributed to the water sorption of the biopolymer constituents such as fibre, protein, carbohydrates, etc. Several researchers have also obtained similar results for other cereal products (Hébrard *et al.*, 2003; McMinn *et al.*, 2005; Saad *et al.*, 2009; Moreira *et al.*, 2010). As expected, the equilibrium moisture content increases gradually at low a_w values, whilst this increase is more pronounced at higher values of a_w . On the other hand, the curves show that at a known a_w , an increase in the temperature of the environment decreased the equilibrium moisture content, a typical behaviour in powder products (Erbaş *et al.*, 2005).

According to the BET or GAB models, the sigmoidal shape of the isotherms can be described in terms of a three-stage moisture adsorption process. The water present in the first zone of the isotherm is most strongly sorbed, and least mobile does not have the capacity to dissolve solutes and is not available for chemical reactions. This fraction contains polar groups of high binding energy to hydrophilic components (crude fibre, starches, proteins, etc.) being saturated with water molecules (Quirijns *et al.*, 2005). The high-moisture end of the first stage, which is known as the 'BET monolayer', corresponds to the amount of water needed to form a monolayer and is the most accessible part of this first stage. During the second stage, additional water molecules are bound onto the monolayer as multilayer coverage and are held in the solid matrix by capillary condensation. This water is available as a solvent for low-molecular weight solutes and for some biochemical reactions. During the third stage, excess water is present in macrocapillaries placed in intermolecular free spaces, or as part of the liquid phase. The excess water is available as a solvent and readily supports the growth of micro-organisms (Al-Muhtaseb *et al.*, 2002). The a_w limits for each stage have been calculated and are shown in Table 2. These values were similar to those obtained by Caurie (2005).

The values of the fit coefficients (A , B , and C), GAB model parameters (m_0 , G and k), the multiple

correlation coefficient (R^2) and the root mean square per cent error (RMS%) are listed in Table 2. These values were comparable with others reported in the literature in studies on wheat products (Erbaş *et al.*, 2005; Saad *et al.*, 2009; Moreira *et al.*, 2010). The model applied here obtained a satisfactory goodness of fit to the three temperatures ($R^2 > 0.994$ and $\text{RMS}\% < 1.4391$) in line with other authors (Moreira *et al.*, 2010). The m_0 value of foods has been shown to vary with composition (particularly starch and protein content) and process. Saad *et al.* (2009) reported GAB monolayer values for native wheat flour and re-grinding samples between 8.36 and 8.64 g of water per 100 g dm, whilst Moreira *et al.* (2010) reported values between 8.6 and 8.7 g water per 100 g dm for wheat flour in a similar temperature range. Erbaş *et al.* (2005) reported m_0 values for semolina (11.8 6.45 g H₂O per 100 g dm) and farina (9.16 6.01 g H₂O per 100 g dm) at 20 and 35 °C.

Table 2 shows the parameters obtained from the Caurie model, the values of the a_w limits and the %RMS. It is noted that both models provide a good fit to the experimental data. However, there are differences in the parameters that are owing to the different nature of both models. In the GAB equation, the moisture adsorption was imagined as an unlimited phenomenon, structured in an infinite number of layers of water. Nevertheless, adsorbents exposed to saturation pressure can adsorb only a limited amount of water, which is explained by imagining a finite number of adsorption centres on the adsorbent. Thus, as the water vapour pressure increases, these adsorption centres will absorb a larger number of water molecules to reach a maximum located below the saturation pressure. The Caurie model allows us to know the weight of the maximum number of molecules and determine the level of maximum adsorption or hydration, whilst the GAB model, which was assumed to describe adsorption as having an infinite number of layers, needs a correction factor. The parameter k in the GAB equation is used to modify the topmost layer to put an end to the further development of bulk liquid multilayer molecules and to limit adsorption to a finite value (Caurie, 2006). Also, at condensation pressure, adsorption will stop at $a_w = k$ on the GAB isotherm, and this value will be the saturation vapour pressure of the adsorbate gas. Hence, we may say that k defines the limit or the range of application of the GAB equation. On the other hand, the size of k does not only indicate the range of application of the GAB equation, but it also identifies unimolecular ($k \leq 0.5$) from multimolecular ($k > 0.5$) adsorption (Caurie, 2006). In addition, as previously stated, the isotherms obtained by applying the GAB model are only valid in the range of a_w below 0.90 (Fig. 1). Therefore, both models are not comparable over this range.

Table 3 Equations relating temperature with Guggenheim–Anderson–de Boer model parameters

Parameters	Function	r^2	Energy factors (kJ mol ⁻¹)	
m_0	$\ln m_0 = -1.617 + 135.675 \frac{1}{T}$	0.9993	ΔH	1.128
G	$\ln G = -1.820 + 1298.423 \frac{1}{T}$	0.9999	$H_0 - H_m$	10.796
k	$\ln k = -0.112 - 58.779 \frac{1}{T}$	0.9491	$\lambda - H_m$	0.489

Temperature dependence

The isotherms exhibit dependence on temperature, thus modifying the magnitude of the parameters of the GAB model (Table 2). To quantify this dependence, linear adjustments were made for m_0 , G and k ($\ln \alpha$ vs. $1/T$, eqn 16). The results are shown in Table 3.

When applying the adjustment proposed to the monolayer value (m_0), a factor (ΔH) is obtained that represents the energy required to bind or break the first monolayer of water in the solid water system (Sackarto & Steinberg, 1981). This parameter decreases with increasing temperatures as observed by McLaughlin & Magee (1998) for potatoes. When an analogous calculation is performed on the Guggenheim constant (G), a more marked effect is observed with variations in temperature. Thus, the value obtained for this parameter ($H_0 - H_m = 10.796$ kJ mol⁻¹) is much higher than the value obtained for the monolayer ($\Delta H = 1.128$ kJ mol⁻¹). However, this trend has not been clearly observed for k . Several researchers have found that, in general, the values of k remain constant (close to 0.74) for many starchy foods (Chirife *et al.*, 1992) and wheat flour (Roman-Gutierrez *et al.*, 2002). Bearing in mind that G denotes the difference between the heats of sorption of the monolayer and the multilayer and k denotes the difference between the heats of sorption of the multilayer and that of the pure water, the variation in these parameters with temperature suggests that the heat of sorption of the multilayer and that of the pure water are modified in very similar magnitudes whilst the heat of sorption of the monolayer varies to a greater degree. Hence, the modification is more evident in G .

It is widely accepted that an increase in temperature results in a decreased equilibrium moisture content (Kaymak-Ertekin & Gedik, 2004). When the temperature increases, the molecular agitation level also increases and part of the water achieves the necessary activation level to leave its sorption sites in the food (Palipane & Driscoll, 1992), thus lowering the moisture content of the sample. This trend is consistent with McMinn *et al.* (2007), who attributes this behaviour to a lowering of the hygroscopic nature of the substrate.

Regarding the a_w values that define each of the three regions of the isotherm in which the water binds to the substrate with varying degrees of tenacity, it can be

clearly seen that the a_w limits of the primary adsorbate molecules become higher with increasing temperature, showing an opposite trend to the other two limits. This is because the a_w limit of the primary water depends on C that decreases with increasing temperature.

Heat of sorption

Foodstuffs are complex in structure, and the main water sorbing polymers in food (e.g. starch, cellulose, etc.) will exhibit water binding sites of varying degrees of activity. Different polar groups on the water binding polymers and changes in the dimensions and geometry of the polymers during sorption are thought to give rise to this range of activity in sorption sites. Adsorption initially occurs on the most active sites, giving rise to the greatest interaction energy. As these sites are progressively filled, adsorption proceeds on the less active site, giving off a smaller amount of heat (Hébrard *et al.*, 2003).

By direct application of the moisture sorption isotherms obtained using the GAB model, we plotted $\ln a_w$ vs. $1/T$ eqn (17) at several constant moisture contents in the temperature range studied (Fig. 3). The graphics were straight lines with greater temperature dependence at lower moisture contents. The slope of these lines is used to calculate q_{st} . As can be seen from Fig. 3, q_{st} was independent of temperature. Tsami *et al.* (1990) have reported a similar behaviour for foodstuffs.

On the other hand, we follow a similar procedure using the isotherms obtained by applying the Caurie

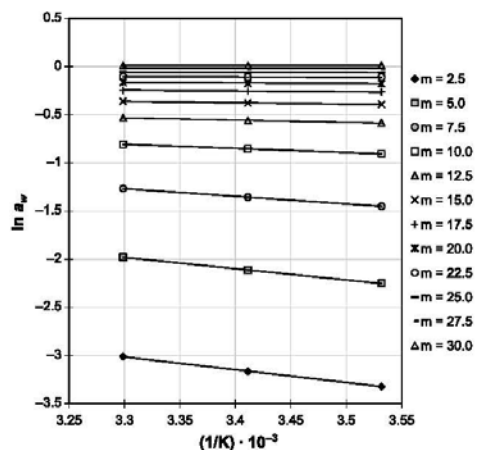


Figure 3 Clausius-Clapeyron relationship between water activity (a_w) and absolute temperature for moisture adsorption isotherms of whole wheat flour at different moisture contents.

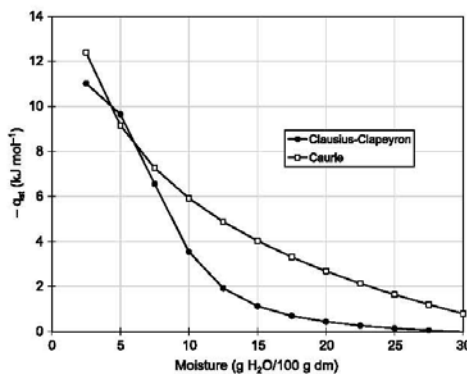


Figure 4 Net isosteric heat of sorption (q_{st}) of whole wheat flour as a function of moisture content.

model, and we plotted $\ln(a_w/1-a_w)$ vs. $1/T$ eqn (19) using the same constant moisture contents in the same temperature range. The slope of these straight lines was used to calculate q_{st} .

Variations in the heat of adsorption of the whole wheat flour sample with moisture content are shown in Fig. 4. As can be seen, there is a marked increase in isosteric heats with decreasing moisture content. Thus, for very low moisture content (<5% dry basis), the values tend to a maximum of 11.03 or 12.39 kJ mol⁻¹ (Clausius Clapeyron or Caurie equations, respectively) as the degree of binding of water on the food surface is very high. However, a slight increase in moisture content leads to a marked fall in the magnitude of this parameter, which does not smooth this trend until reaching moisture values over 10 g H₂O per 100 g dm (in the Clausius Clapeyron plot). For higher moisture content, the values of the net isosteric heat approached smoothly to zero, an indication of the water existing in the free form (McMinn & Magee, 2003). These results are comparable to those reported for durum wheat semolina (Hébrard *et al.*, 2003), semolina and farina (Erbaş *et al.*, 2005), and for wheat flour (Moreira *et al.*, 2010). In addition, it is noted that the q_{st} values obtained using the Caurie method decrease with a smooth trend with increasing moisture content. It is noted that at low a_w values, the equation proposed by Caurie (eqn 19) is identical to the Clausius Clapeyron. Hence, the great similarity of the values was obtained by both methods in the range of a_w . In Fig. 4, we can see that as a_w increases, the graphics are gradually separating. This result is explained from a different conception of the two types of adsorption. The graph obtained by applying the Clausius Clapeyron equation is based on the isotherms calculated using the GAB

model (multimolecular adsorption), whilst the equation obtained by the Caurie method is based on the isotherms calculated using his own model (unimolecular). We have previously seen that the second model quantitatively defines the end of adsorption, which occurs at a moisture content much higher (62.75 g H₂O per 100 g dm, at a_w of 0.9968) than in the first model, thus explaining the differences observed between the two graphs.

Conclusions

- The gravimetric isopiestic method was found to be effective in obtaining precise data on moisture sorption for whole wheat flour. Based on these data, moisture sorption isotherms were developed. These isotherms were sigmoidal in shape and characteristic of Type II isotherms.
- Equilibrium moisture content was found to decrease with increasing temperature at constant water activity. It was also found to increase with increasing water activity at constant temperature.
- The GAB model provided a good description ($R^2 > 0.99$, %RMS < 1.44) of the adsorption isotherms of whole wheat flour at 10, 20 and 30 °C, and for water activity between 0.1 and 0.9. The model has therefore proven to be a valuable tool for the mathematical interpretation and prediction of sorption characteristics.
- The Caurie model showed a good fit (%RMS < 2.69) and also provides a different approach to the mechanisms of water binding to the food, allowing the a_w limits that define the three stages of the isotherm to be determined.
- The Clausius–Clapeyron equation and the Caurie model adequately determined the net isosteric heat of sorption. This parameter increased with decreasing moisture content.

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge financial support of the working group AGR 120 by the Junta de Andalucía.

References

- Al-Muhtaseb, A.H., McMinn, W.A.M. & Magee, T.R.A. (2002). Moisture sorption isotherm characteristics of food products: a review. *Trans IChemE 80 (part C)*, **80**, 118–128.
- AOAC (1995). *Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists*, Vol I. (edited by K. Herlich).
- Bizot, H. (1983). Using the "G.A.B." model to construct sorption isotherms. In: *Physical Properties of Foods* (edited by R. Jowitt, F. Escher, B. Hallström, H. Meffert, W.E.L. Spiess & G. Vos). Pp. 43–54. London, UK: Applied Science Publishers.
- Brunauer, S., Deming, L.S., Deming, W.E. & Teller, E. (1940). On a theory of the van der Waals adsorption of gases. *Journal of the American Chemical Society*, **62**, 1723–1732.
- Caurie, M. (2005). The unimolecular character of the classical Brunauer, Emmett and Teller adsorption equation and moisture adsorption. *International Journal of Food Science and Technology*, **40**, 283–293.
- Caurie, M. (2006). The derivation of the GAB adsorption equation from the BDDT adsorption theory. *International Journal of Food Science and Technology*, **41**, 173–179.
- CESNID (2008). Centre d'Ensenyament Superior de Nutrició i Dietètica. In: *Tablas de composición de alimentos por medidas caseras de consumo habitual en España*. Aravaca (Madrid): McGraw-Hill/Interamericana de España, S.A.U.
- Chirife, J., Timmermann, E.O., Iglesias, H.A. & Boquet, R. (1992). Some features of the parameter k of the GAB equation as applied to sorption isotherms of selected food materials. *Journal of Food Engineering*, **15**, 75–82.
- Erbas, M., Ertugay, M.F. & Certel, M. (2005). Moisture adsorption behaviour of semolina and farina. *Journal of Food Engineering*, **69**, 191–198.
- FAO (2009). Perspectivas de Cosechas y Situación Alimentaria. SMIA Sistema Mundial de Información y Alerta. N° 3, julio, 1–40. [Internet document]. URL: <http://www.fao.org/giews/>. Accessed on 1 November 2010.
- Furmaniak, S., Terzyk, A.P., Goembiewski, R., Gauden, P.A. & Czepirski, L. (2009). Searching the most optimal model of water sorption on foodstuffs in the whole range of relative humidity. *Food Research International*, **42**, 1203–1214.
- Goula, A.M., Karapantsios, T.D., Achilias, D.S. & Adamopoulos, K.G. (2008). Water sorption isotherms and glass transition temperature of spray dried tomato pulp. *Journal of Food Engineering*, **85**, 73–83.
- Greenspan, L. (1977). Humidity Fixed Points of Binary Saturated Aqueous Solutions. *Journal of Research of the National Bureau of Standards – A. Physics and Chemistry*, **81A**, 89–96.
- Hébrard, A., Oulahna, D., Galet, L., Cuq, B., Abecassis, J. & Fages, J. (2003). Hydration properties of durum wheat semolina: influence of particle size and temperature. *Powder Technology*, **130**, 211–218.
- Jayendra Kumar, A., Singh, R.R.B., Patil, G.R. & Patel, A.A. (2005). Effect of temperature on moisture desorption isotherms of kheer. *Food Science and Technology*, **38**, 303–310.
- Kaleemullah, S. & Kailappan, R. (2007). Monolayer moisture, free energy change and fractionation of bound water of red chillies. *Journal of Stored Products Research*, **43**, 104–110.
- Kaymak-Ertekin, F. & Gedik, A. (2004). Sorption isotherms and isosteric heat of sorption for grapes, apricots, apples and potatoes. *Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie*, **37**, 429–438.
- Kim, S.S. & Bhowmik, S.R. (1994). Moisture sorption isotherms of concentrated yogurt and microwave vacuum dried yogurt powder. *Journal of Food Engineering*, **21**, 157–175.
- Labuza, T.P. (1968). Sorption phenomena in foods. *Food Technology*, **22**, 15–24.
- Martín-Santos, J., Vioque, M. & Gómez, R. (2009). Moisture adsorption isotherms at 10°C, 20°C and 30°C in a mixture of wheat according to the GAB model. Graphical and mathematical characterization. V National Congress in Food Science and Technology. Murcia (Spain).
- McLaughlin, C.P. & Magee, T.R.A. (1998). The Determination of Sorption Isotherm and the Isosteric Heats of Sorption for Potatoes. *Journal of Food Engineering*, **35**, 267–280.
- McMinn, W.A.M. & Magee, T.R.A. (2003). Thermodynamic properties of moisture sorption of potato. *Journal of Food Engineering*, **60**, 157–165.
- McMinn, W.A.M., Al-Muhtaseb, A.H. & Magee, T.R.A. (2005). Enthalpy–entropy compensation in sorption phenomena of starch materials. *Food Research International*, **38**, 505–510.

- McMinn, W.A.M., McKee, D.J. & Magee, T.R.A. (2007). Moisture adsorption behaviour of oatmeal biscuit and oat flakes. *Journal of Food Engineering*, **79**, 481–493.
- Moreira, R., Chenlo, F., Torres, M.D. & Prieto, D.M. (2010). Water adsorption and desorption isotherms of chestnut and wheat flours. *Industrial Crops and Products*, **32**, 252–257.
- Palipane, K.B. & Driscoll, R.H. (1992). Moisture sorption characteristics of In-Shell macadamia nuts. *Journal of Food Engineering*, **18**, 63–76.
- Quirijns, E.J., van Boxtel, A.J.B., van Loon, W.K.P. & van Straten, G. (2005). Sorption isotherms, GAB parameters and isosteric heat of sorption. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **85**, 1805–1814.
- Riganakos, K.A. & Kontominas, M.G. (1997). Study of water sorption of flours (wheat and soy) using a hygrometric method: effect of relative humidity during heat treatment. *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und-Forschung A*, **204**, 369–373.
- Roman-Gutierrez, A., Guilbert, S. & Cuq, B. (2002). Distribution of water between wheat flour components: a dynamic water vapor adsorption study. *Journal of Cereal Science*, **36**, 347–355.
- Saad, M.M., Gaiani, C., Scher, J., Cuq, B., Ehrhardt, J.J. & Desobry, S. (2009). Impact of re-grinding on hydration properties and surface composition of wheat flour. *Journal of Cereal Science*, **49**, 134–140.
- Sablani, S.S., Kasapis, S. & Rahman, M.S. (2007). Evaluating water activity and glass transition concepts for food stability. *Journal of Food Engineering*, **78**, 266–271.
- Soekarto, S.T. & Steinberg, M.P. (1981). Determination of binding energy for the three fractions of bound water. In: *Water Activity: Influences on Food Quality* (edited by L.B. Rockland & G.F. Stewart). Pp. 265–279. New York, USA: Academic Press.
- Toğrul, H. & Arslan, N. (2007). Moisture sorption isotherms and thermodynamic properties of walnut kernels. *Journal of Stored Products Research*, **43**, 252–264.
- Tsami, E., Marinou-Kouris, D. & Maroulis, Z.B. (1990). Water sorption isotherms of raisins, currants, figs, prunes and apricots. *Journal of Food Science*, **55**, 1594–1597.
- Van den Berg, C. & Bruin, S. (1981). Water activity and its estimation in food systems. In: *Water activity: influences on food quality* (edited by L.B. Rockland & G.F. Stewart). Pp. 147–177. New York, USA: Academic Press.



Los Vicerrectores de Estudios de Postgrado y Formación Continua y Política Científica acreditan que **D/D^a JULIO ANTONIO MARTÍN SANTOS** ha presentado la comunicación titulada **CINÉTICA DE SORCIÓN DE HUMEDAD EN PRODUCTOS DE MOLINERÍA. CARACTERIZACIÓN MATEMÁTICA Y DEPENDENCIA DE LA TEMPERATURA**, en el *I Congreso Científico de Investigadores en Formación* celebrado en Córdoba los días 15 y 16 de octubre de 2009.

VICERRECTOR DE ESTUDIOS DE POSTGRADO
Y FORMACIÓN CONTINUA

FDO: José Carlos GÓMEZ VILLAMANDOS

VICERRECTOR DE
POLÍTICA CIENTÍFICA

FDO: Enrique AGUILAR BENÍTEZ DE LUGO

RAFAEL J. ASTORGA MÁRQUEZ, SECRETARIO ACADÉMICO DE LA FACULTAD DE VETERINARIA, Y DIRECTOR DEL CURSO DE FORMACIÓN PERMANENTE "LA INVESTIGACIÓN EN VETERINARIA Y CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE LOS ALIMENTOS" CELEBRADO DURANTE LOS DÍAS 7-11 DE NOVIEMBRE DE 2011


CERTIFICA:

Que **D. Julio Martín-Santos** ha participado en el citado Curso en la sesión de Higiene Bromatológica, Tecnología y Seguridad Alimentaria presentando la Comunicación Oral: *"Isotermas de sorción de humedad. Herramienta para el control de la estabilidad durante el almacenamiento de alimentos"*.

Y para que así conste es por lo firmo el presente certificado



En Córdoba, a once de noviembre de 2011


Fdo.: Rafael J. Astorga

V Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología de los Alimentos

Murcia, 26, 27, 28 y 29 de mayo de 2009

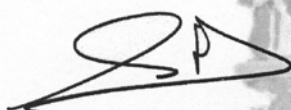
El Comité Organizador **CERTIFICA**

Martín Santos J, Vioque Amor M, Gómez Díaz R.

Han participado en el desarrollo de las actividades científicas, con la comunicación póster

**"ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE HUMEDAD A 10°C, 20°C Y 30°C DE UNA
MEZCLA DE TRIGO SEGÚN EL MODELO DE G.A.B. REPRESENTACIÓN
GRÁFICA Y CARACTERIZACIÓN MATEMÁTICA."**

Murcia a 29 de mayo de 2009



Estrella Núñez Delgado
Presidente



M.ª Jesús Perlaño Castón
Vicepresidente



UNIVERSIDAD CATÓLICA
SAN ANTONIO

UNIVERSIDAD DE
MURCIA





**7ª REUNIÓN DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE SEGURIDAD ALIMENTARIA
AVANCES EN LA SEGURIDAD DE LOS ALIMENTOS**

CERTIFICADO DE PRESENTACIÓN DE COMUNICACIÓN

Martín-Santos J, Vioque M, Gómez R

han presentado en la **VII Reunión de la Sociedad Española de Seguridad Alimentaria**, celebrada en Granada los días 14 y 15 de octubre, la comunicación póster ⁽²³⁾ titulada:

**ISOTERMAS DE SORCIÓN DE HUMEDAD COMO HERRAMIENTA DE GESTIÓN DE LA SEGURIDAD ALIMENTARIA
DURANTE EL ALMACENAMIENTO DE LA HARINA DE TRIGO**

Juan Ramón Hidalgo
Presidente de la SESAL

Daniel Giménez Roig
Comité Científico VII Reunión SESAL

Granada, 14 de octubre de 2010



UNIVERSIDAD
DE
CÓRDOBA

Prof. Dr. Rafael Gómez Díaz
Dpto. Bromatología y Tecnología de los Alimentos
FACULTAD DE VETERINARIA
UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA

RAFAEL GÓMEZ DÍAZ, COAUTOR DE LA COMUNICACIÓN PRESENTADA AL VI CONGRESO NACIONAL DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE LOS ALIMENTOS CELEBRADO EN VALENCIA, DEL 8 AL 10 DE JUNIO DE 2011,

INFORMA:

Que D. **JULIO ANTONIO MARTIN SANTOS**, Licenciado en Veterinaria y Colaborador Honorario del Departamento de Bromatología y Tecnología de los Alimentos de la Universidad de Córdoba, es coautor de la Comunicación titulada **"APLICACIÓN DE MODELOS MATEMÁTICOS EN LA OBTENCIÓN DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE HUMEDAD EN PRODUCTOS DE MOLINERÍA"** que fue presentada al **VI CONGRESO NACIONAL DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE LOS ALIMENTOS**, celebrado en Valencia del 8 al 10 de junio de 2011, como se acredita en la publicación digital con ISBN 978-84-694-3141-2.

Y para que conste a los efectos oportunos, firmo el presente escrito en Córdoba a 17 de junio de 2011.

Prof. Dr. Rafael Gómez Díaz



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



UNIVERSITAT
ID VALÈNCIA



VI CYTA

VI Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología de los Alimentos
Valencia, 8-10 de Junio de 2011

D/D^a RAFAEL GÓMEZ DÍAZ

Con nº de DNI/PASAPORTE 12364590 ha presentado comunicación en el VI CONGRESO NACIONAL DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE LOS ALIMENTOS celebrado en Valencia del 8 al 10 de junio de 2011, y para que conste a los efectos oportunos, se expide el presente certificado.

Juan Carlos Malló
Vicedecano de la Facultad de Farmacia
Universidad de Valencia

José Manuel Baral
Director del Departamento de Tecnología de Alimentos
Universidad Politécnica de Valencia

TÍTULO DE LAS COMUNICACIONES:

- ENFOQUE MULTIDISCIPLINAR DEL ANÁLISIS SENSORIAL EN LOS ESTUDIOS DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE LOS ALIMENTOS
- INTEGRACIÓN DE COMPETENCIAS PARA EL TÍTULO DE GRADO EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE LOS ALIMENTOS EN LA COMUNIDAD AUTÓNOMA DE ANDALUCÍA
- ESTUDIO COMPARATIVO DE DIFERENTES VARIETADES COMERCIALES DE QUESO FUNDIDO
- APLICACIÓN DE MODELOS MATEMÁTICOS EN LA OBTENCIÓN DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE HUMEDAD EN PRODUCTOS DE MOLINERÍA

Núm.Reg: 11/23999



CERTIFICA

Que la Comunicación Póster:
**IMPLICACIONES ENERGÉTICAS DE LOS PROCESOS DE SORCIÓN DE
 HUMEDAD EN PRODUCTOS DERIVADOS DEL TRIGO**

Ha sido presentada por los autores:

Julio A. Martín Santos, Montserrat Vioque Amor, Rafael Gómez Díaz

En el **VII CONGRESO CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE LOS ALIMENTOS**,
 celebrado en Córdoba del 12 al 14 de junio de 2013.

Y para que así conste, se expide el presente certificado en
 Córdoba, 14 de Junio de 2013.



**Ciencia y Tecnología
 de los Alimentos**

Córdoba, 12, 13 y 14 de Junio de 2013



UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA



www.cytacordoba2013.com

D. Rafael Gómez Díaz
 Presidente del Comité Organizador
 Universidad de Córdoba

D^a. Montserrat Vioque Amor
 Secretaria
 Universidad de Córdoba



UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA